

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS L-Bi₂MoO₆
y H-Bi₂MoO₆ PARA LA EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES
FOTOCATALÍTICAS EN LA DEGRADACIÓN DE RODAMINA B
POR ACCIÓN DE LUZ VISIBLE**

P R E S E N T A:

DANIEL SÁNCHEZ MARTÍNEZ

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS
DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN
MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

MAYO 2007

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$
y $\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$ PARA LA EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES
FOTOCATALÍTICAS EN LA DEGRADACIÓN DE RODAMINA B
POR ACCIÓN DE LUZ VISIBLE**

P R E S E N T A:

DANIEL SÁCHEZ MARTÍNEZ

T E S I S

**EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN
MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

MAYO 2007

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Síntesis y caracterización de los óxidos $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$ y $\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$ para la evaluación de sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de Rodamina B por acción de luz visible”, realizada por el alumno DANIEL SÁNCHEZ MARTÍNEZ, matrícula 0972185, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis

Dr. Ubaldo Ortiz Méndez
Asesor

Dr. Azael Martínez de la Cruz
Revisor

Dr. Enrique López Cuellar
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Alan Castillo Rodríguez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. a Mayo del 2007

DEDICATORIAS

A mis padres Daniel Sánchez Mares y M^a Gloria Martínez Aguilar por siempre apoyarme en las buenas y en las malas, respetar siempre mi opinión y desiciones y sobre todo el inculcarme buenos valores y principios. A ser una persona honrada, trabajadora y el saber luchar por uno mismo para poder conseguir las metas o sueños que uno se propone tanto en lo personal como en lo profesional.

A mis hermanos (as) Imelda Sánchez Martínez, Gerardo Sánchez Martínez y Elizabeth Sánchez Martínez.

AGRADECIMIENTOS

Mis mas profundos agradecimientos a mis asesores el Dr. Ubaldo Ortiz Méndez, el Dr. Enrique López Cuellar y el Dr. Azael Martínez de la Cruz por todas sus enseñanzas y consejos durante la realización de este trabajo de investigación, la cual no hubiera sido culminado sin su ayuda esta tesis.

A la Dr. Leticia Torres, al Dr. Isaías Juárez y a todo el personal del departamento de Ecomateriales de la Facultad de Ingeniería Civil por su apoyo y ayuda durante este trabajo.

A todos mis compañeros del DIMAT y de la Facultad de Ciencias Químicas por su ayuda.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo en la realización de esta trabajo de investigación.

TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO	1
RESUMEN	3
Objetivo general y objetivos particulares	4
Hipótesis	5
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	6
1.1.- Técnicas avanzadas de oxidación	6
1.2.- Fotocatálisis Heterogénea	7
1.3.- Fotocatalizadores	10
1.4.- Estructuras Aurivillius	12
1.5.- Características de la Rodamina B (RhB)	14
CAPITULO 2. EXPERIMENTACIÓN	16
2.1.- Diseño del reactor	16
2.2.- Síntesis de los fotocatalizadores	19
2.3.- Caracterización estructural	20
2.3.1.- Difracción de rayos-X en polvo	20
2.3.2.- Cálculo del tamaño de cristal	20
2.3.3.- Microscopía óptica	21
2.4.- Propiedades ópticas	21
2.4.1.- Cálculo de banda de energía prohibida (Eg)	21
2.5.- Propiedades texturales	23
2.5.1.- Cálculo de área superficial BET	23
2.6.- Pruebas fotocatalíticas	23
2.6.1.- Curva de calibración de Rodamina B	23
2.6.2.- Preparación de los experimentos	24
2.7.- Cálculo del orden de reacción y constante de velocidad	27
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION	29
3.1.- Síntesis de óxidos cerámicos	29
3.2.- Caracterización estructural	29
3.2.1.- Difracción de rayos-X en polvo	29

3.2.2.- Determinación del tamaño de cristal	31
3.2.3.- Microscopía óptica	31
3.3.- Propiedades semiconductoras	33
3.3.1.- Cálculo de banda de energía prohibida (E_g)	33
3.4.- Propiedades texturales	35
3.4.1.- Cálculo de área superficial BET	35
3.5.- Pruebas fotocatalíticas	35
3.5.1.- Curva de calibración de Rodamina B	35
3.5.2.- Estabilidad de la Rodamina B ante el proceso de fotólisis	36
3.5.3.- Pruebas fotocatalíticas a diferente concentración de RhB	36
3.5.3.1.- Seguimiento de los espectros de absorción	39
3.5.4.- Pruebas fotocatalíticas a diferente concentración de fotocatalizador	43
3.5.4.1.- Efecto del aumento de la concentración del catalizador sobre los espectros de absorción	45
3.5.5.- Pruebas fotocatalíticas variando la fuente de radiación	46
3.5.6.- Pruebas fotocatalíticas con luz UV	48
3.5.7.- Descripción de mecanismos posibles durante la degradación de Rodamina B	49
3.5.8.- Estabilización de los óxidos ante ciclos sucesivos de fotocatalisis	51
3.5.9.- Pruebas fotocatalíticas suministrando oxígeno al reactor	54
3.6.- Disminución del tamaño de partícula mediante activación mecánica	57
3.6.1.- Activación mecánica de los óxidos cerámicos	57
3.6.2.- Difracción de rayos-X en polvo	58
3.6.3.- Determinación del tamaño de cristal	59
3.6.4.- Microscopía óptica	59
3.6.5.- Cálculo de banda de energía prohibida (E_g)	60
3.6.6.- Cálculo de área superficial BET	61
3.6.7.- Prueba fotocatalítica con el óxido activado mecánicamente L-Bi ₂ MoO ₆	62
3.7.- Cálculo del orden de reacción y constante de velocidad	64
CAPITULO 4. CONCLUSIONES	67
REFERENCIAS	69
LISTADO DE FIGURAS	74
LISTADO DE TABLAS	78

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la actividad fotocatalítica del óxido semiconductor Bi_2MoO_6 por acción de luz visible en la degradación de Rodamina B (RhB) en solución acuosa. El óxido Bi_2MoO_6 fue sintetizado por reacción en estado sólido en sus dos formas cristalinas más representativas, la fase de baja $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$ y de alta temperatura $\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$.

Ambos polimorfos fueron caracterizados estructuralmente por difracción de rayos-X en polvo. Un estimado del tamaño de partícula fue obtenida a través de la ecuación de Scherrer y mediante el análisis por microscopía óptica. Mediante el método de absorción de radiación UV-VIS se evaluaron propiedades ópticas como la banda de energía gap (E_g). La determinación del área superficial fue realizada mediante el método BET.

Durante la cinética de degradación de Rodamina B (RhB) bajo irradiación de luz visible, el polimorfo $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$, presento la mejor actividad fotocatalítica.

Durante las pruebas fotocatalíticas de degradación de RhB se estudió el efecto de varias variables, como la concentración de RhB, fuente de radiación de luz visible, concentración del catalizador, luz UV, suministro de oxígeno y disminución de tamaño de partícula.

La disminución del tamaño de partícula se realizó mediante una molienda mecánica a diferentes tiempos de activación, logrando conseguir un aumento en la actividad fotocatalítica del 50% para el polimorfo de baja temperatura $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$ activado mecánicamente.

OBJETIVO GENERAL

- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLIMORFOS L-Bi₂MoO₆ y H-Bi₂MoO₆ PARA EVALUAR SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN LA DEGRADACIÓN DE RODAMINA B (RhB) POR ACCIÓN DE LUZ VISIBLE.

Objetivos particulares

- Sintetizar por estado sólido los polimorfos Bi₂MoO₆ de baja y alta temperatura.
- Caracterizar estructuralmente por difracción de rayos-X en polvo los óxidos sintetizados.
- Determinar propiedades físicas que caracterizan a un fotocatalizador como área superficial, banda de energía prohibida y tamaño de partícula.
- Diseñar un fotoreactor para llevar a cabo pruebas fotocatalíticas en presencia de luz visible
- Evaluar la cinética de degradación de Rodamina B en presencia de los óxidos L-Bi₂MoO₆ y H-Bi₂MoO₆ bajo irradiación de luz visible, variando algunos variables como concentración de RhB, fuente de radiación, suministro de oxígeno y tamaño de partícula.

HIPÓTESIS

- LOS OXIDOS CERAMICOS CON ESTRUCTURA TIPO AURIVILLIUS (BLOQUES TIPO PEROVSKITA) TIENEN ACTIVIDAD FOTOCATÁLITICA POR ACCIÓN DE LA LUZ VISIBLE PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINATES ORGÁNICOS.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1.- TÉCNICAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado en la última década, el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación.

Las aguas de desechos derivadas de la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por las plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, entre otros). En ellos el contaminante orgánico es transformado por la acción oxidante de estos compuestos, algunas veces hasta productos inocuos como CO_2 y H_2O . Estos métodos son generalmente costosos por la demanda de reactivos, su posterior separación de las aguas y el control que el proceso exige particularmente por la manipulación de los mismos.

Adicionalmente, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por la ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez mas crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), muy poco aplicados y peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina.

Las TAOs [1-5] se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [6,7]. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores [2,8,9], quienes definieron los TAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias de alto poder oxidante, principalmente el radical $\text{OH}\cdot$. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica [6].

1.2.- FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

En los últimos años la fotocatalisis heterogénea se ha posicionado como una tecnología premisoria, eficiente y limpia para la remoción de contaminantes orgánicos en aguas residuales [10-12].

Numerosos esfuerzos han sido encaminados a la búsqueda de materiales semiconductores con actividad fotocatalítica ante diversas reacciones de oxidación de orgánicos, aunque la mayoría de ellos utilizando luz ultravioleta para su activación [13-15].

Una vez madurado el concepto de la fotocatalisis heterogénea durante los últimos 30 años y comprendido el mecanismo mediante el cual ocurren las reacciones por acción de la radiación electromagnética, en años recientes se ha empezado a enfocar el problema utilizando luz visible dada la inminente aplicación práctica que tiene el uso de esta radiación sobre la luz ultravioleta, misma que constituye apenas el 4% del espectro solar.

Diversos elementos deben de considerarse en el proceso de una reacción activada por acción de la radiación electromagnética. En primera instancia, el fotocatalizador, el cual comúnmente es un óxido o sulfuro semiconductor que absorbe la radiación electromagnética para promover electrones de su banda de valencia (BV) a su banda de conducción (BC), ver figura 1.

En el proceso se generan pares hueco-electrón (h^+ - e^-) que son fácilmente recombinados para restablecer al semiconductor a su estado inicial. Sin embargo, aunque poco eficiente el proceso de separación de cargas, puede progresar migrando éstas hacia la superficie del fotocatalizador, creando así sitios activos donde una molécula orgánica puede experimentar procesos de óxido-reducción.

La energía necesaria para promover la creación de pares hueco-electrón, depende de la naturaleza del semiconductor y en particular de la diferencia de energía entre sus respectivas bandas de conducción y valencia. A esta diferencia de energía, expresada comúnmente en eV, se le denomina banda de energía prohibida o gap de energía (E_g) de un semiconductor. Para un material semiconductor con $E_g > 3.1$ eV su activación será a través de luz ultravioleta, mientras que materiales con $E_g < 3.1$ eV serán activados con luz visible.

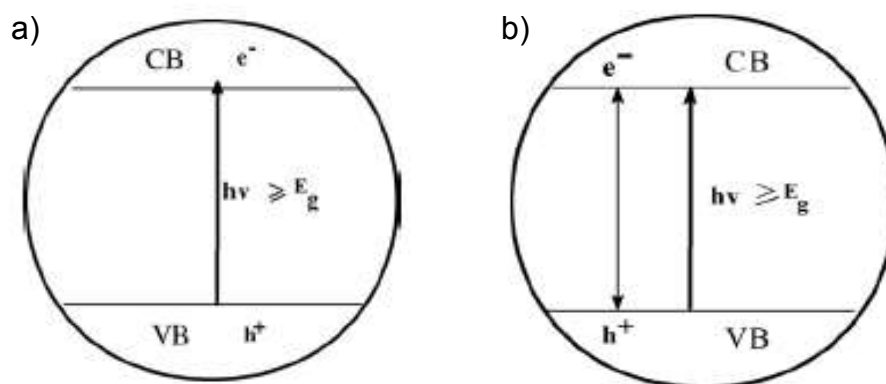


Figura 1.- Esquema de la formación de pares hueco-electrón (a) en un semiconductor por acción de radiación electromagnética y (b) proceso de recombinación de cargas.

El material por excelencia utilizado como semiconductor es el TiO_2 en su forma de anatasa, no obstante presente el gran inconveniente de tener un E_g de 3.2 eV situación que limita su aplicación al no ser activado por medio del espectro solar visible. Diversos esfuerzos han sido realizados para la activación de TiO_2 por acción de la luz visible, entre los que podemos mencionar el dopaje y la sensitización por colorantes orgánicos [16-18].

Un segundo elemento a participar en una reacción fotocatalizada es precisamente la radiación incidente. En este sentido, el espectro solar se compone sólo de un 4% de radiación ultravioleta, que si bien es portadora de grandes cantidades de energía, no posee la suficiente intensidad para activar la mayoría de los materiales semiconductores estudiados. Así, desde un punto de vista de aplicación, es necesario trabajar con materiales con $E_g < 3.1$ eV con el fin de aprovechar los beneficios de la radiación con la que el Sol irradia la Tierra.

El tercer elemento a considerar como participante en la reacción de descomposición fotocatalítica es la sustancia orgánica a degradar. A través de la tecnología de la fotocatálisis heterogénea existen reportes de degradación de sustancias como fenoles [19,20], clorofenoles [21,22], halocarburos [23,24], surfactantes [25,26], pesticidas [27,28], cianuros [29,30], mercaptanos [31], colorantes [32-34] y aceites pesados [35,36]. En este sentido, la fotocatálisis heterogénea permite la reducción de contaminantes en aguas residuales hasta la total mineralización de los compuestos en CO_2 y H_2O o bien hasta valores mínimos donde otros métodos fallan.

1.3.- FOTOCATALIZADORES

Los semiconductores de interés en fotocátalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos forman una red tridimensional infinita. Los procesos fotocatalíticos y catalíticos son similares en ambos, las reacciones superficiales son del tipo redox, sólo que en el caso de la fotocátalisis, este proceso de óxido-reducción es desencadenado principalmente por la acción de la luz sobre el catalizador con propiedades semiconductoras. Como se mencionó anteriormente, la fotocátalisis heterogénea es un proceso que se basa en utilizar un sólido semiconductor (normalmente de banda ancha) que es capaz de absorber directa o indirectamente energía radiante (visible o UV) igual o superior a su banda de energía prohibida.

La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares hueco-electrón en las partículas del semiconductor, los cuales permiten que se lleven a cabo las reacciones de óxido-reducción.

Cuando sobre un semiconductor incide un fotón ($h\nu$) con una energía que iguala o supera la energía del salto de banda del material, E_g , se promueve un electrón, e^- de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco, h^+ en la primera banda.

Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Asimismo, también se desplazan los lugares vacíos (h^+) que han dejado en la banda de valencia. Los electrones y los huecos fotogenerados pueden seguir diferentes caminos, como se muestra en la figura 2.

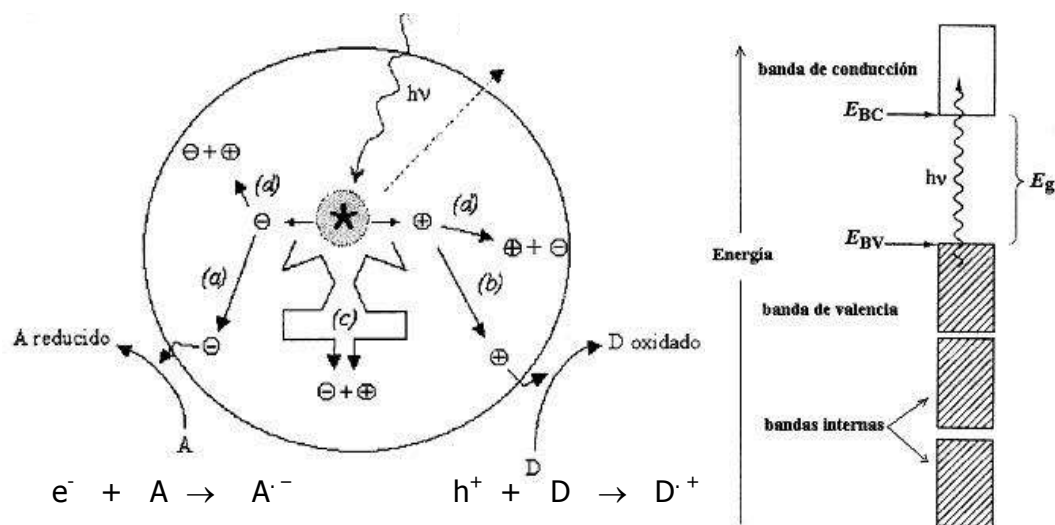


Figura 2.- Ilustración de los principales procesos que transcurren en una partícula de un semiconductor tras la excitación electrónica. (a) En la superficie, los electrones fotogenerados pueden reducir a un aceptor de electrones y (b) los huecos fotogenerados pueden oxidar a un donador de electrones. La recombinación hueco-electrón puede tener lugar en el (c) interior de la partícula o (d) en su superficie.

Por un lado, ambas especies pueden migrar a la superficie del semiconductor e involucrarse en una transferencia electrónica con especies adsorbidas en la superficie de la partícula, ya sea de naturaleza orgánica, inorgánica o el mismo disolvente. Los electrones reducen a un aceptor de electrones A, adsorbido en la superficie del semiconductor (normalmente oxígeno en una solución aireada) tal como lo muestra el camino (a). Al mismo tiempo, los huecos pueden aceptar un electrón de una especie D donadora de electrones, de manera que esta especie se oxida (camino b).

Los iones radicales formados son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros adsorbatos, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior de la solución y participar en una reacción química en el seno de la fase acuosa [7].

El proceso de recombinación hueco-electrón (a través del cual se libera calor), puede ocurrir tanto en el interior de la partícula del semiconductor (ruta c) como en su superficie (ruta d) y se encuentra compitiendo con el proceso de transferencia electrónica interfacial. Es importante señalar que la recombinación no es deseable ya que disminuye la eficiencia del proceso fotocatalítico, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor. Evitar este proceso constituye un área de investigación relevante tanto en fotocátalisis heterogénea, como en otras funciones típicas de los semiconductores.

Para la preparación de fotocatalizadores semiconductores de alta actividad se ha propuesto como requisitos mínimos un área superficial grande y una alta cristalinidad [37,38]. Esto basado en que en áreas superficiales grandes se tienen altas velocidades de reacción por huecos y electrones en la superficie, y para una alta cristalinidad, se tienen pequeños defectos cristalinos lo cual disminuye la recombinación de pares h^+ - e^- , lo que trae consigo un aumento en la eficiencia del proceso fotocatalítico.

1.4.- ESTRUCTURAS AURIVILLIUS

Bent Aurivillius encontró y demostró la existencia de una familia de compuestos cuya fórmula general es $Bi_2A_{n-1}M_nO_{3n+3}$ y desde entonces son conocidas como fases tipo Aurivillius [39,40]. La estructura cristalina de las fases tipo Aurivillius puede describirse como capas de octaedros tipo perovskita de composición $(A_{n-1}M_nO_{3n+1})^{2-}$, donde n representa el número de capas de octaedros tipo perovskita que están separados por láminas de composición $(Bi_2O_2)^{2+}$.

La serie homologa $\text{Bi}_2\text{W}_n\text{O}_{3n+3}$, puede considerarse un caso especial de la fórmula más general de las fases tipo Aurivillius, siendo la fase más conocida $n=1$. La estructura de la fase Bi_2WO_6 ha sido refinada por H. Boysen, F. Frey y T. Vogt [41] y redeterminada por Knight en 1992 [42]. Según Knight la fase Bi_2WO_6 cristaliza en el sistema ortorrómbico, con los parámetros de celda $a= 5.437 \text{ \AA}$, $b= 16.43 \text{ \AA}$, $c= 5.458 \text{ \AA}$, $Z= 4$ y con un grupo espacial $\text{Pca}2_1$.

Otro compuesto representativo de la familia de fases tipo Aurivillius es el formado dentro del sistema de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$. La estructura del mineral Keochillinite (Bi_2MoO_6) ha sido descrito por Raymond [43] como un sistema ortorrómbico con parámetros de celda $a= 5.4822 \text{ \AA}$, $b= 16.1986 \text{ \AA}$, $c= 5.5091 \text{ \AA}$, $Z= 4$ y con un grupo espacial $\text{Pca}2_1$, cuyos datos cristalinos son muy similares a la fase Bi_2WO_6 .

La actividad fotocatalítica del óxido semiconductor Bi_2WO_6 ha sido probada anteriormente para la descomposición de agua en hidrógeno y oxígeno [44,45] así como para la degradación de diversos orgánicos como el acetaldehído, cloroformo y rodamina B [46-49].

Ambos compuestos pertenecen a la fases tipo Aurivillius, sin embargo a diferencia de la fase Bi_2WO_6 , el Bi_2MoO_6 llega a cristalizar en cuatro fases polimórficas, que pueden ser aisladas en incrementos de temperatura, las cuales cada una de ellas exhibe diferentes aplicaciones como conductor iónico [50], material ferroeléctrico [51], y también catalizador [52]. Las fases mas importantes son el polimorfo de baja temperatura $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$ [$\gamma(\text{L})$] y el polimorfo de alta temperatura $\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$ [$\gamma(\text{H})$], este último con una estructura tipo Sillen [53], ver figura 3. La diferencia entre ambos polimorfos es que la coordinación para el molibdeno en la fase de baja temperatura cambia de 6 a 4 para el polimorfo de alta temperatura, lo que trae como resultado un arreglo tetraédrico en lugar de octaédrico.

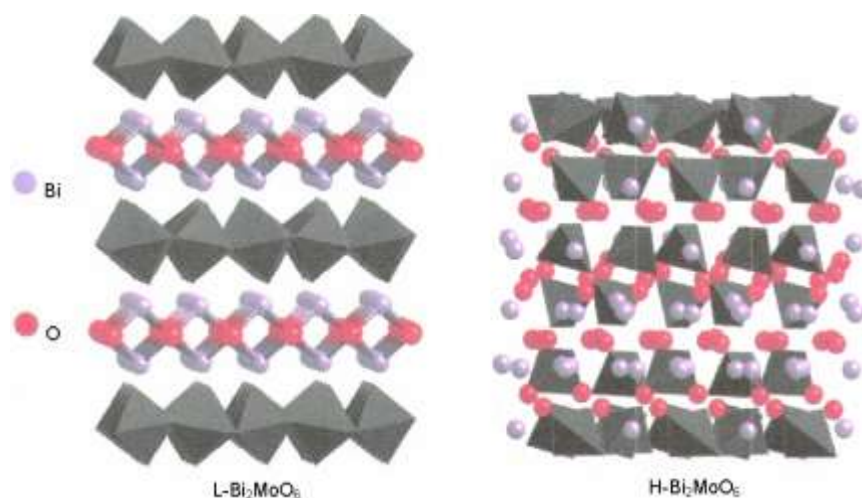


Figura 3.- Estructuras cristalinas de las fases L y H – Bi_2MoO_6 .

Existen otras varias composiciones de molibdatos de bismuto, como $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ las cuales han sido encontradas ser las mejores fases activas cataliticamente [54].

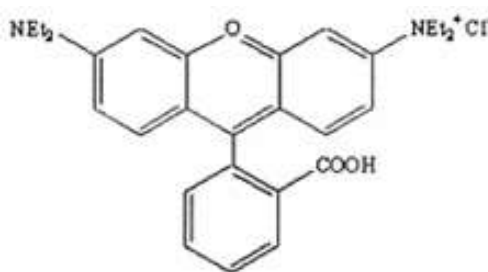
1.5.- CARACTERISTICAS DE LA RODAMINA B (RhB)

La Rodamina B pertenece a la familia de los xantanos y podemos ver su estructura en la figura 4. Es utilizada para algunas fibras y se pueden obtener tonos atractivos, suficiente para producir un profundo color, puede ser aplicada para la coloración de algodón, seda, papel, bambú, cuero y toners. También en la manufactura de pintura y en tinta de impresoras.

La Rodamina B es comúnmente utilizada en la industria cosmética. La RhB tiene un tono rojo claro lo que la hace ideal para el colorido de los coloretes y lápiz labial. Una limitación de la RhB es que es carcinógena. Por lo que en la administración de alimentos y medicamentos ha sido regulada al igual que en la industria cosmética a un cierto nivel.

Fue el primer colorante naranja empleado para la investigación del agua subterránea. Es poco fotosensible y resiste la degradación bacteriana. Es un colorante tóxico estando prohibido su empleo como trazador en los Estados Unidos.

La Rodamina B es famosa por tener buena estabilidad como material de colorante láser. Algunos estudios sobre la degradación fotocatalítica de Rodamina B en atmósfera oxidativa bajo UV o irradiación de luz visible han sido reportados [55-57].



Rodamina B

Figura 4.- Estructura de la Rodamina B.

CAPITULO 2. EXPERIMENTACIÓN

2.1.- DISEÑO DEL REACTOR

La elección de la configuración del reactor es fundamental en las reacciones activadas fotocatalíticamente debido a que se tiene que tener una apropiada fuente de fotones y una optima geometría del reactor para la eficiente interacción de fotones con las partículas del fotocatalizador [58]. Por tal motivo los reactores son generalmente cilíndricos con lámparas coaxialmente ubicadas en el centro y pueden ser operados principalmente de las siguientes formas: a) El fotocatalizador puede estar inmovilizado, sobre un soporte fijo tal como fibra de vidrio, o en la pared del reactor y b) estar disperso en la fase acuosa.

Se realizo el diseño de un reactor con el propósito de llevar acabo las pruebas cinéticas de reacción mediante el uso de compuestos semiconductores en la degradación de RhB para evaluar su actividad fotocatalítica y ver si se comportan estos compuestos como fotocatalizadores por medio de la técnica de fotocatálisis.

El reactor consta de 3 secciones (ver figura 5) que se describirán a continuación:

- Sección 1 (S1).- Esta sección representa la parte de enfriamiento del reactor, por donde se va hacer circular agua para mantener una temperatura de trabajo de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$. La cantidad de agua que puede contener esta parte es de 244 mL y el gasto de circulación de agua en esta sección es de 71.42 mL/seg.

- Sección 2 (S2).- Es el recipiente en donde se colocará la sustancia a degradar que en este caso particular de estudio, es la Rodamina B (RhB) junto con el compuesto fotocatalizador, ambos estarán en agitación por medio de un agitador magnético.
- Sección 3 (S3).- Es la tapa del reactor y es donde se posicionó inmersa la lámpara para estar en contacto directo con la solución de RhB y el material fotocatalizador. Esta parte además contiene 2 orificios en la parte superior, uno de ellos se utiliza para tomar alícuotas durante la cinética de degradación de RhB con una pipeta y el otro para introducir un termómetro con el que se midió la temperatura. Además consta de un aditamento (un tubo), por el cual se introducirá oxígeno.

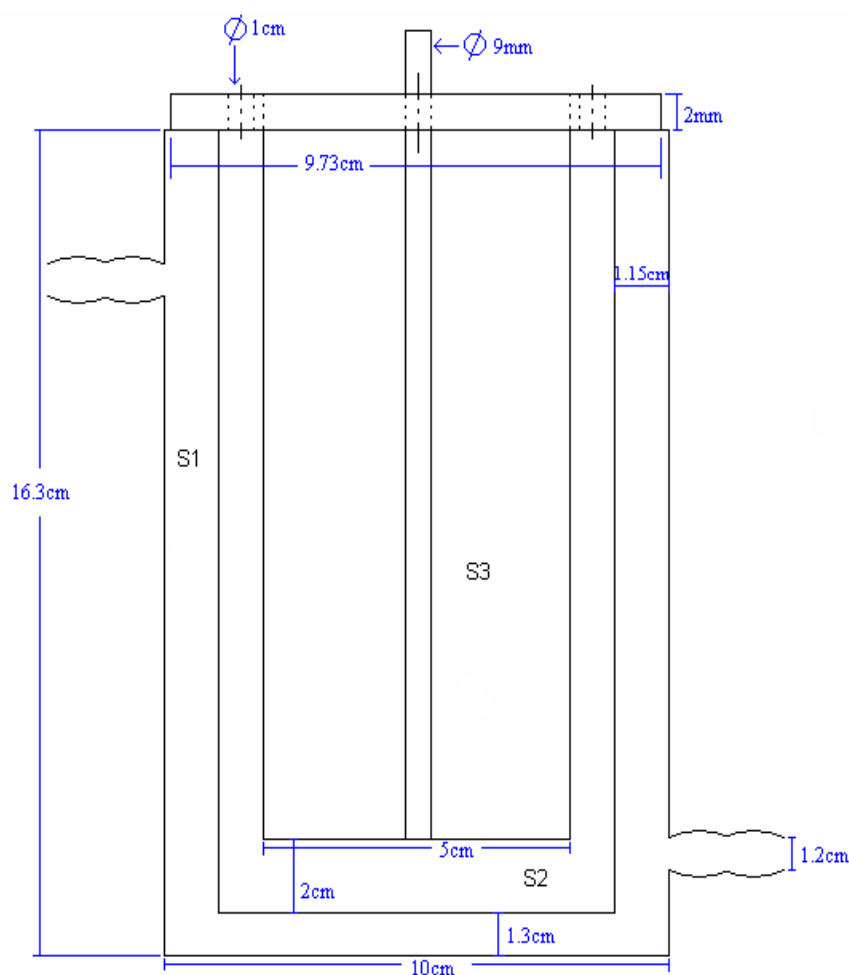


Figura 5.- Especificaciones del Reactor.

Se trabajó con un volumen inicial de 220 mL de RhB en cada una de las pruebas cinéticas en la degradación del colorante. Este volumen se calculó para que la mezcla homogénea de RhB y el material a utilizar, siempre estuviera irradiada por la lámpara de Xenón, ver figura 6.

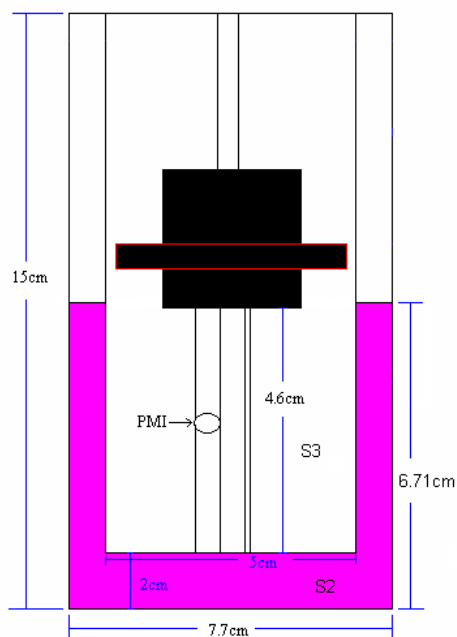


Figura 6.- Representación esquemática del volumen inicial de solución de RhB= 220 mL (S2) y especificaciones del reactor.

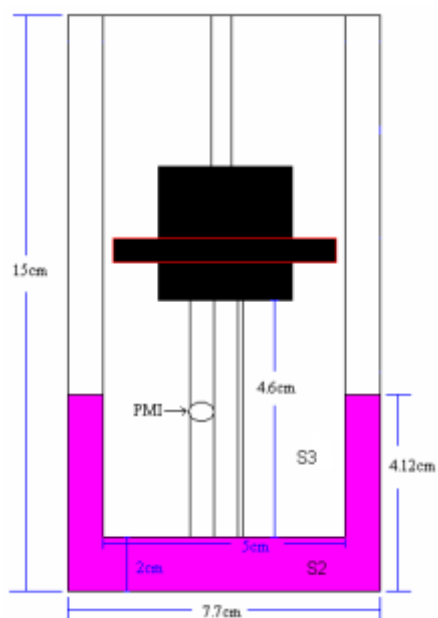


Figura 7.- Representación esquemática del volumen final de solución de RhB= 150 mL (S2) y especificaciones.

Durante cada prueba de fotocatalisis se tomaron 10 muestras, de las cuales se retiraron por muestreo alícuotas de 7 mL, retirando un volumen total de nuestro reactor de 70 mL, quedando como volumen final durante cada prueba de 150 mL de la mezcla homogénea de RhB con nuestra fase. Debido a lo mencionado anteriormente una de las principales precauciones a la hora de diseñar el reactor fue el hecho de que durante toda la experimentación la solución estuviera siempre cubriendo al bulbo de la lámpara por encima del punto de mayor irradiación (PMI), tomando en cuenta que durante cada cinética de degradación de RhB se tomaría un numero de muestras antes mencionado, ver figura 7.

2.2. - SÍNTESIS DE LOS FOTOCATALIZADORES

Dentro del diagrama de fases Bi_2O_3 - MoO_3 la fase formada en la relación 1:1, Bi_2MoO_6 se considera un óxido termodinámicamente estable. El Bi_2MoO_6 presenta el fenómeno del polimorfismo, encontrándose reportadas en la literatura hasta 4 formas cristalinas distintas en función de la temperatura: γ (F), γ (L), γ (I) y γ (H). En el presente trabajo hemos preparado los polimorfos de baja temperatura L- Bi_2MoO_6 [γ (L)] y de alta temperatura H- Bi_2MoO_6 [γ (H)], por tratarse de los mas representativos.

La síntesis de los óxidos cerámicos utilizados como fotocatalizadores fue realizada por el método de estado sólido. Para este propósito se partió de los óxidos Bi_2O_3 (Aldrich) y MoO_3 (Merck).

Los óxidos de partida se mezclaron en proporciones estequiométricas adecuadas en un mortero de ágata por espacio de 20 minutos y con la ayuda de acetona para facilitar la homogenización.

Posteriormente se colocó en un crisol de porcelana que fue transferido a un horno eléctrico para llevar a cabo el tratamiento térmico del polimorfo de baja temperatura a 550 °C y el polimorfo de alta temperatura a 700 °C, ambos polimorfos permanecieron en el horno eléctrico durante un tiempo de reacción de 96 horas [59]. Una vez transcurrido el tratamiento térmico el crisol de porcelana fue retirado del horno y enfriado en aire.

2.3. - CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

2.3.1.- Difracción de rayos-X en polvo

La caracterización estructural de las fases sintetizadas se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo, utilizando para dicho propósito un Difractómetro BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS D8 con radiación de Cu k_{α} ($\lambda_{RX}= 1.5406 \text{ \AA}$), un detector vante 1 y filtros de Níquel.

Las mediciones se hicieron en un intervalo 2θ de 10 a 70° con un tamaño de paso de 0.0083362° y un tiempo de 0.03 seg por cada paso. El análisis se realizó utilizando un portamuestras de acero inoxidable donde fue depositada la muestra.

2.3.2.- Cálculo del tamaño de cristal

Para este propósito se utilizó la ecuación de Scherrer, la cual nos da un estimado del tamaño de cristal de nuestros compuestos a partir de un difractograma, evaluando la reflexión más fuerte en el patrón de difracción experimental. La ecuación de Scherrer es la siguiente:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde L, nos representa el tamaño de cristal promedio; K, una constante que aproximadamente es igual a la unidad; β , es el ancho del pico que presenta la reflexión más intensa; θ , la mitad de 2θ en el perfil de difracción y λ , la longitud de onda utilizada en la difracción [60].

2.3.3.- Microscopía óptica

Se requirió de la técnica de microscopia óptica para obtener el tamaño de partícula de los óxidos preparados. Tomando en cuenta el método de síntesis por estado sólido, es factible estar en el orden de las micras para las partículas aisladas del óxido.

La caracterización del tamaño de partícula se llevó acabo utilizando un microscopio óptico Olympus BX60 para uso de reflexión y transmisión, en ambos modos se puede utilizar luz polarizada para análisis de muestras. Mediante el uso de este equipo se tomaron imágenes de ambas fases sintetizadas y analizadas mediante el software Image +Pro Plus.

2.4. - PROPIEDADES ÓPTICAS

2.4.1.- Calculo de banda de energía prohibida (Eg)

Para el cálculo de banda de energía prohibida en este estudio se utilizó un equipo Perkin Elmer Precisely Lambda 35 espectrómetro UV/VIS con esfera de integración, ya que ésta es una propiedad básica para la caracterización de un material fotocatalizador.

El E_g de los materiales fue calculado mediante la ecuación de la energía:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde h , representa la constante de planck 6.63×10^{-34} J-s; c , la velocidad de la luz 3×10^8 m/s² y λ , la longitud de onda a la cual absorbe la luz el fotocatalizador.

La longitud de onda mínima de la luz visible, λ (min.), es de aproximadamente $0.4 \mu\text{m}$ y la energía máxima del intervalo prohibido de energía, E_g (max.), para que ocurra absorción de luz visible es 3.1 eV .

Por otro lado la longitud de onda máxima de la luz visible, λ (max), es de unos $0.7 \mu\text{m}$ y el cálculo de la energía mínima del intervalo prohibido de energía, E_g (min.), para que tenga lugar la absorción de luz visible es 1.8 eV . Rango en el cual nuestro fotocatalizador debe de estar, para poder conocer si podrá ser activado mediante la acción de luz visible [61].

Las mediciones se hicieron a partir de los espectros de absorción contra longitud de onda obtenidos a partir del espectrómetro UV/VIS con esfera de integración. El método utilizado para obtener los espectros de nuestras fases se realizó colocando la muestra en una bolsa hermética, para posteriormente colocarla en medio de la esfera de integración y el detector del equipo, el blanco para nuestro análisis fue la bolsa hermética sola.

Una vez obtenidos los espectros de absorción contra longitud de onda de nuestros materiales; mediante la pendiente del grafico, se obtuvo la ecuación de la recta, de la cual se calculo la longitud de onda del punto de mayor absorción de nuestras compuestos, para finalizar obteniendo E_g de la ecuación de la energía antes mencionada.

2.5. - PROPIEDADES TEXTURALES

2.5.1.- Calculo del área superficial BET

El área superficial es una propiedad importante para la caracterización de materiales fotocatalizadores ya que un área extensa puede ser útil o incluso indispensable, para alcanzar una velocidad de reacción significativa [62].

La caracterización de área superficial de los compuestos se llevo a cabo mediante la técnica de área superficial BET (Brunauer Emmett Teller) utilizando un: NOVA 2000e Quantachrome Instrument (surface Area & Pore size Analyzer), en el cual se realizó la fisisorción con N₂ empleando celdas de 9 mm a 77 °K, con un tiempo de desgasificación de 1 hora a 300 °C.

2.6. - PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

2.6.1.- Curva de calibración de Rodamina B (RHB)

El seguimiento de la degradación fotocatalítica de la Rodamina B se realizó mediante un método calorimétrico, utilizando el máximo de absorción del colorante de $\lambda = 554$ nm.

Se realizó una curva de calibración para poder medir la concentración de solución de RhB en función de la absorbancia durante la degradación de RhB bajo irradiación de luz visible. Por este método se puede calcular el efecto de disminución de concentración de RhB con respecto al tiempo y los espectros de absorbancia contra longitud de onda (λ).

En un matraz de aforación de 500 mL se preparó la solución de referencia a 100 ppm, de la cual se tomaron alícuotas de 2, 4, 6, 8 y 10 mL, para después colocar cada una de estas cantidades en un matraz de aforación de 100 mL y aforarlas para su posterior análisis.

Para obtener la curva de calibración y el espectro de absorción de RhB se utilizó un equipo Perkin Elmer Precisely Lambda 35 espectrómetro UV/VIS.

2.6.2.- Preparación de los experimentos

Antes de describir la preparación del experimento de fotocátalisis es importante primero mencionar el punto de referencia del que se partió para la experimentación, éste se basa en una concentración de RhB= 5 ppm, una relación catalizador/solución RhB de 1 mg/mL (220mg/220mL) y una lámpara de Xenón de 10,000 K con un poder de salida de 35 w y 2100 lúmenes.

El experimento de fotocátalisis se preparó de la siguiente manera, ver figura 8: a) Se colocaron 100 mL de solución de RhB en un vaso de precipitado de 250 mL y se le añadió 220 mg del fotocatalizador a probar, b) se colocó en ultrasonido durante 20 minutos con el fin de romper aglomerados. c) Después se retiró del ultrasonido y se le agregaron 120 mL de solución de RhB para completar los 220 mL, luego la solución se colocó en el reactor se midió el pH de la solución al inicio y al final de la cinética de degradación de RhB. d) Se puso la solución en agitación durante 1 hora en oscuridad hasta alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción y se tomó una alícuota de 7 mL una vez transcurrido este tiempo. e) Posteriormente se encendió la lámpara de Xenón y se tomaron alícuotas de 7 mL en diferentes intervalos de tiempo, f) las cuales fueron centrifugadas durante 20 min a 4000 rpm.



a) Se colocó
110mL/220mg



b) Solución en
Ultrasonido 20 min.



c) Se colocó la solución
en el reactor



d) La solución se puso en
agitación 1 hora en oscuridad



e) Se encendió la lámpara



f) Las alícuotas fueron
centrifugadas

g) La solución filtrada
fue analizada



Figura 8.- Metodología empleada para el seguimiento de las pruebas fotocatalíticas.

g) Por último la solución filtrada fue analizada por espectroscopia de UV-VIS a $\lambda = 554$ nm que es el punto de mayor absorción de la RhB. Las pruebas de cinética de degradación de RhB bajo irradiación de luz visible se llevaron a una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$.

En base a este procedimiento, mediante el cual se llevo la preparación de los experimentos de fotocatálisis, el cual se basa en una concentración de RhB= 5 ppm, 220 mL de colorante y una lámpara de Xenón de 10,000 K con un poder de salida de 35 w y 2100 lúmenes, se realizo una prueba para observar el efecto de la Rodamina B ante la fotolisis.

Se realizaron una serie de pruebas fotocatalíticas (ver tabla I) variando algunos parámetros para ambos polimorfos:

Tabla I.- Pruebas fotocatalíticas.

Variables	En ambos polimorfos
a) Concentración de RhB	RhB= 5 ppm y RhB= 10 ppm
b) Relación catalizador/RhB	0.5 mg/mL, 1 mg/mL, 1.5 mg/mL y 2 mg/mL
c) Intensidad de luz	Lámpara de 8000 K y 10,000 K
d) Luz ultra violeta (UV)	$\lambda = 254$ nm y $\lambda = 365$ nm

También se realizaron cinéticas de degradación de RhB bajo irradiación de luz visible suministrando O_2 al reactor y disminuyendo el tamaño de partícula mediante una molienda mecánica, estas pruebas al igual a las mencionadas en la tabla I se realizaron tomando como base el punto de referencia comentado al inicio de esta sección. Todas las pruebas se llevaron a cabo variando cada una de las variables antes mencionadas, tanto para el polimorfo sintetizado de baja temperatura $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$ como para el de alta temperatura $\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$.

2.7.- CÁLCULO DEL ORDEN DE REACCIÓN Y CONSTANTE DE VELOCIDAD

Para evaluar la eficiencia de fotodegradación de Rodamina B con nuestros polimorfos L-Bi₂MoO₆ y H-Bi₂MoO₆, se aplicó el modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción de primer orden [63].

Entonces, de acuerdo al modelo antes mencionado se tendría que:

$$-dc/dt = kC$$

Donde la K es la constante de descomposición de primer orden (velocidad de reacción) y C es la concentración. Posteriormente sí se integra la ecuación se obtiene:

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

Donde C₀ es la concentración inicial y C el decremento en la concentración en un tiempo t.

Para el cálculo del tiempo de vida media de nuestra reacción lo obtenemos mediante la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Para corroborar que la reacción es aplicable al modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción de primer, se graficó el logaritmo natural de la concentración inicial sobre el decremento en la concentración contra diferentes intervalos de tiempo en base a la ecuación del modelo antes mencionado.

Por lo tanto, cuando se construye una gráfica a partir de los datos experimentales y se obtiene una relación lineal, tenemos una reacción de primer orden y de su pendiente se obtiene la velocidad de reacción (k).

También se puede corroborar si nuestra reacción es aplicable al modelo de Langmuir-Hinshelwood de una manera similar si se reordena la ecuación de la siguiente forma:

$$\log_{10}C = (-K/2.303)t + \log_{10}C_o,$$

Y si se gráfica el logaritmo base 10 de la concentración contra el tiempo, resulta una línea recta, de la cual se obtiene su pendiente y se multiplica por -2.303 de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$k = -2.303(\text{pendiente})$$

Se puede calcular el valor de la velocidad de reacción (k) [64]. Una vez obtenido del grafico la velocidad de reacción (k), se sustituye en la ecuación del tiempo de vida media, para obtener este parámetro de nuestra reacción.

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- SÍNTESIS DE ÓXIDOS CERÁMICOS

Los polimorfos de alta y baja temperatura de Bi_2MoO_6 fueron preparados por el método cerámico tradicional, tal y como fue descrito en la sección 2.2. Como resultado de la síntesis de $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$ se obtuvieron polvos policristalinos de intensa coloración amarilla. En contraparte los polvos obtenidos para el polimorfo de alta temperatura, $\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$, fueron de color blanco opaco.

3.2.- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

3.2.1.- Difracción de rayos-X en polvo

Una vez obtenidos los polvos policristalinos de Bi_2MoO_6 , estos fueron caracterizados estructuralmente por la técnica de difracción de rayos-X en polvo.

La figura 9 muestra el diagrama de difracción de rayos-X obtenido durante la síntesis del polimorfo de baja temperatura. Como se observa en la figura, por comparación directa de las líneas de difracción reportadas para $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$ [65], se puede afirmar la obtención de dicho polimorfo de forma pura. De igual manera el diagrama de difracción de rayos-X de los polvos policristalinos obtenidos a alta temperatura reveló la formación de $\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$ [66], ver figura 10. En ambos casos, se comparó el difractograma obtenido experimentalmente (en negro) con los correspondientes de referencia (en rojo) encontrados en la base de datos del JCPDS.

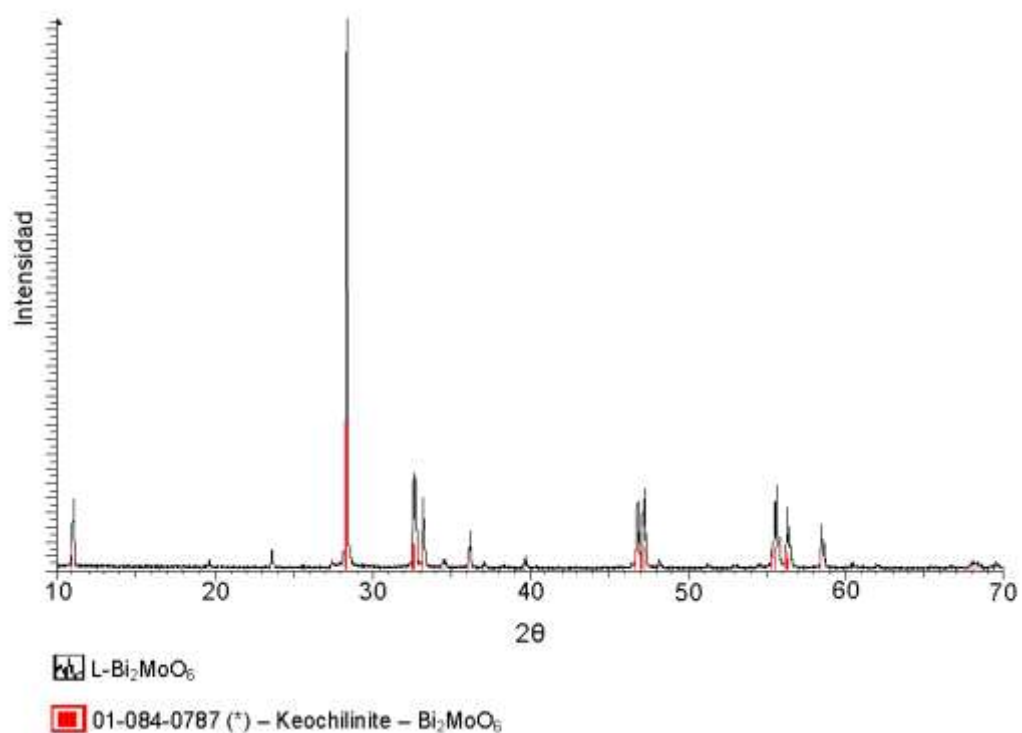


Figura 9.- Difractograma del polimorfo de baja temperatura (L-Bi₂MoO₆).

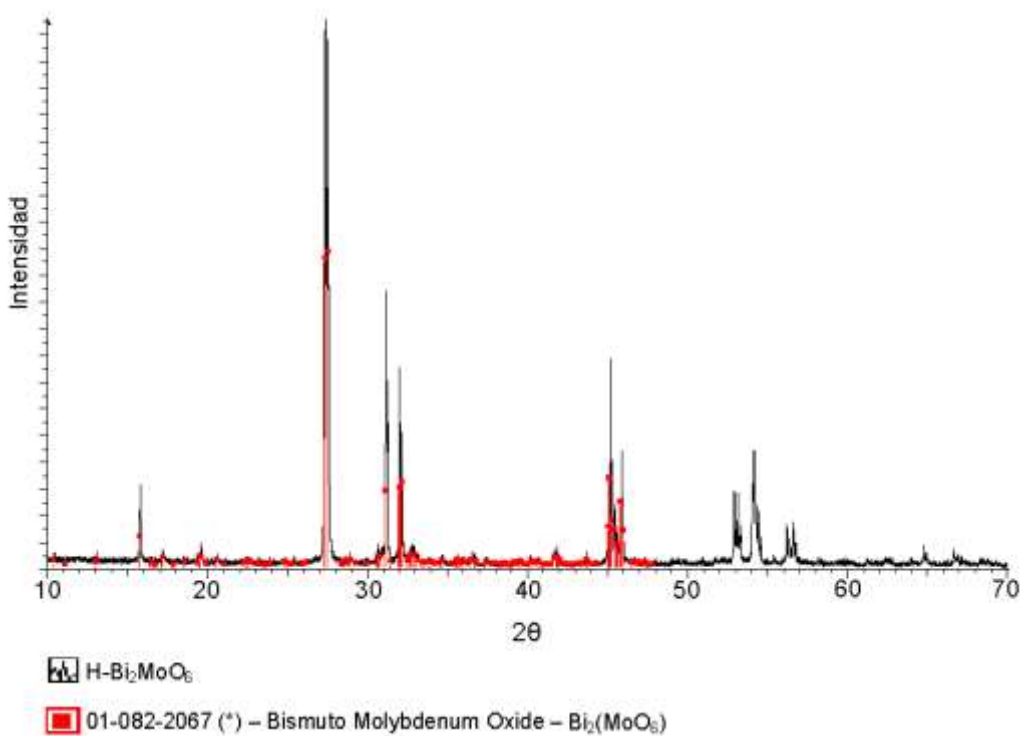


Figura 10.- Difractograma del polimorfo de alta temperatura (H-Bi₂MoO₆).

3.2.2.- Determinación del tamaño de cristal

El tamaño de cristal de los óxidos sintetizados fue calculado a partir de la ecuación de Scherrer, mediante los datos de difracción de rayos-X [60]. Para el polimorfo de baja temperatura (L-Bi₂MoO₆) el tamaño de cristal estimado fue de 80 nm y para el de alta temperatura (H-Bi₂MoO₆) se estimó un valor de 52 nm.

3.2.3.- Microscopía óptica

Con el fin de conocer el tamaño aproximado de las partículas de Bi₂MoO₆, así como su morfología, se analizaron muestras de ambos polimorfos por la técnica de Microscopía óptica.

De manera general, para ambos óxidos, se observó la tendencia a formar aglomerados de partículas como lo muestran las figuras 11 y 12. No obstante, la detección de partículas aisladas nos indica que éstas deben tener un valor promedio próximo a 1µm. Aunque no se descarta que las partículas que nosotros observamos como aisladas sean un aglomerado de pequeñas partículas, debido a la resolución del equipo.

Se puede justificar que la discrepancia entre el tamaño de cristalito y partícula es debido a que por lo general una partícula es formada o constituida de varios cristales.

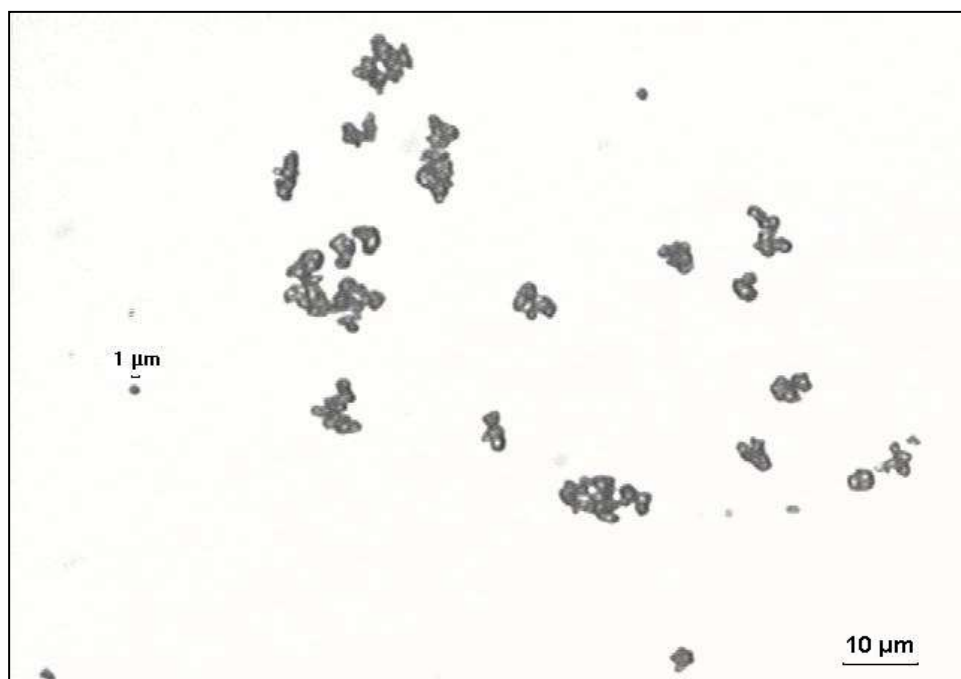


Figura 11.- Micrografía del polimorfo de baja temperatura ($\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$) a 40x por Microscopía óptica.

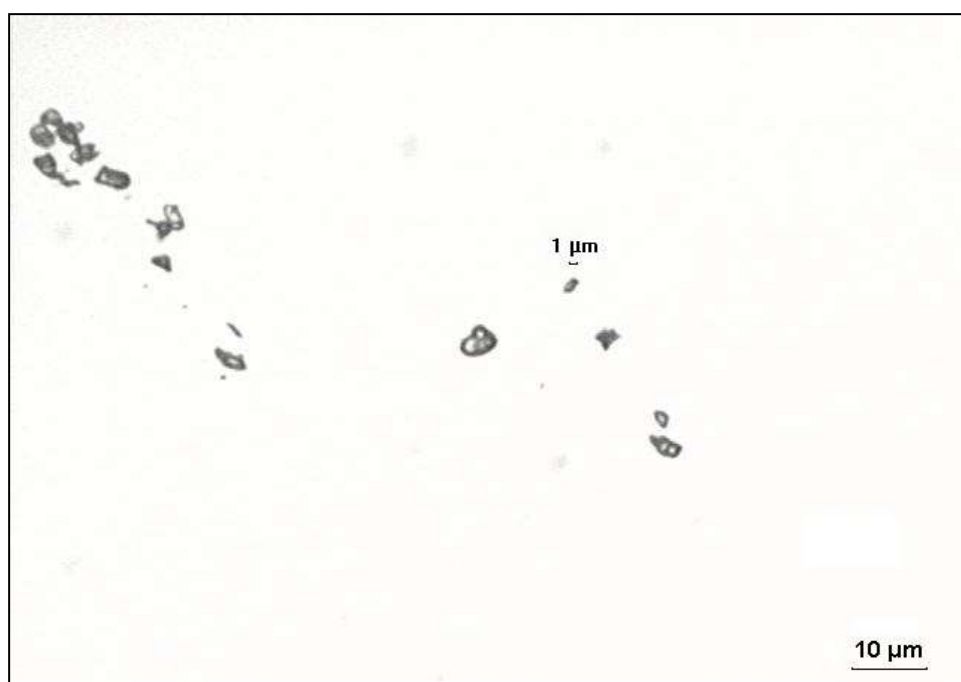


Figura 12.- Micrografía del polimorfo de alta temperatura ($\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$) a 40x por Microscopía óptica.

3.3.- PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS

3.3.1- Cálculo de banda de energía prohibida (E_g)

El cálculo de la banda de Energía prohibida de los óxidos estudiados se llevó a cabo mediante el método óptico. Realizando un barrido espectral de λ en la zona visible y UV fue posible determinar las regiones de absorción de cada óxido. En la figura 13 se muestra el gráfico de absorbancia contra longitud de onda (λ) del polimorfo de baja temperatura L-Bi₂MoO₆. Como se aprecia en la figura, el material absorbe por debajo de los 500 nm.

Una extrapolación de la pendiente de la curva intercepta el eje de las abscisas en $\lambda = 488$ nm. Como se desprende del color desarrollado por el óxido (amarillo intenso), el material absorbe en el visible, por lo que es susceptible de presentar actividad fotocatalítica en este rango. Tomando como referencia la extrapolación a $A = 0$, el valor de E_g calculado es de 2.54 eV, obtenido mediante el método descrito en la sección 2.4.1. Un procedimiento similar fue seguido para determinar el valor de $E_g = 2.89$ eV para H-Bi₂MoO₆, véase figura 14. En este caso, tal como lo denota su coloración, la absorción del material empieza en la región visible, aunque más próxima al UV.

Realizando una comparación de los E_g obtenidos experimentalmente de nuestros óxidos semiconductores, con los reportados en la literatura, en el caso del L-Bi₂MoO₆ se encuentra en la literatura un E_g de 2.64 eV [67] y 2.70 eV [68], mientras que un E_g de 3.02 [68] para H-Bi₂MoO₆, por lo que podemos observar que nuestros E_g en ambos polimorfos son menores a los reportados en la literatura, aunque algo similares.

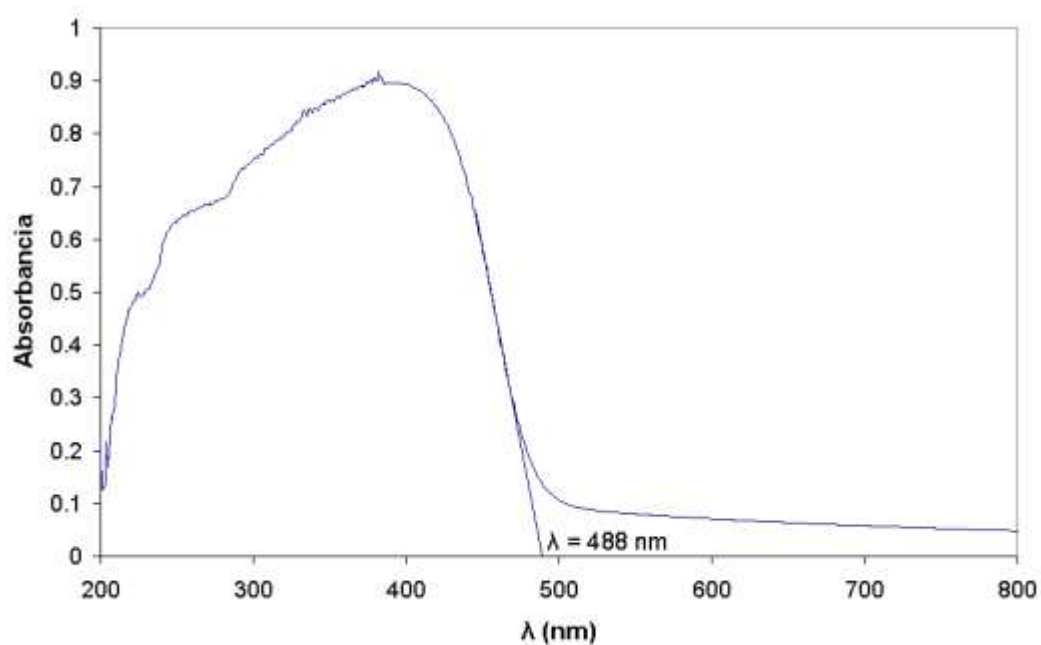


Figura 13.- Espectro de absorbancia contra longitud de onda (λ) del polimorfo de baja temperatura (L-Bi₂MoO₆).

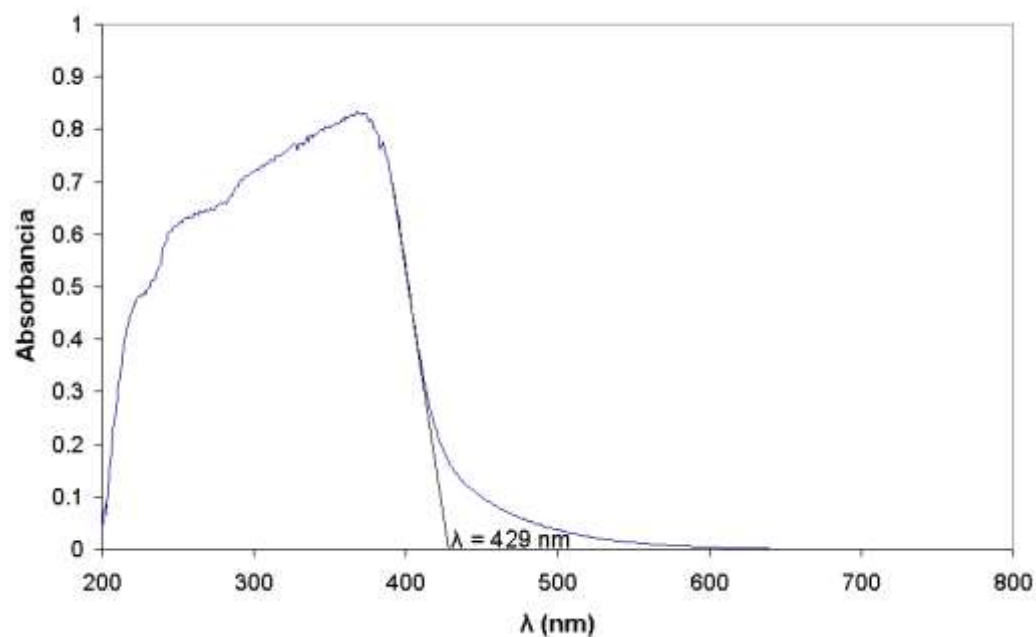


Figura 14.- Espectro de absorbancia contra longitud de onda (λ) del polimorfo de alta temperatura (H-Bi₂MoO₆).

3.4.- PROPIEDADES TEXTURALES

3.4.1.- Cálculo del área superficial BET

El cálculo del área superficial BET de los óxidos estudiados se describió en la sección 2.5.1. Para el polimorfo de baja temperatura (L-Bi₂MoO₆) se obtuvo un área superficial BET de 3.82 m²/g y para el polimorfo de alta temperatura (H-Bi₂MoO₆) de 4.21 m²/g.

En ambos polimorfos el área superficial BET es similar y se encuentra dentro de los valores esperados para materiales cerámicos obtenidos por el método de reacción en estado sólido.

3.5.- PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

3.5.1.- Curva de calibración de Rodamina B (RhB)

La curva de calibración para el análisis de soluciones acuosas de Rodamina B (RhB) fue realizada a una longitud de onda (λ) de 554 nm, longitud de onda de máxima absorción del colorante orgánico. A través de la curva de calibración de la figura 15, se siguió la concentración de Rodamina B respecto al tiempo durante el proceso de degradación del colorante bajo irradiación de luz visible.

La curva de calibración presentó una excelente correlación ($r= 0.9998$) en el intervalo de concentraciones de 0-10 ppm de Rodamina B. Obsérvese la alta absorbancia de la solución acuosa de Rodamina B a 10ppm ($A= 2.2$), lo que dificulta el trabajar a concentraciones superiores sin la utilización de diluciones sucesivas.

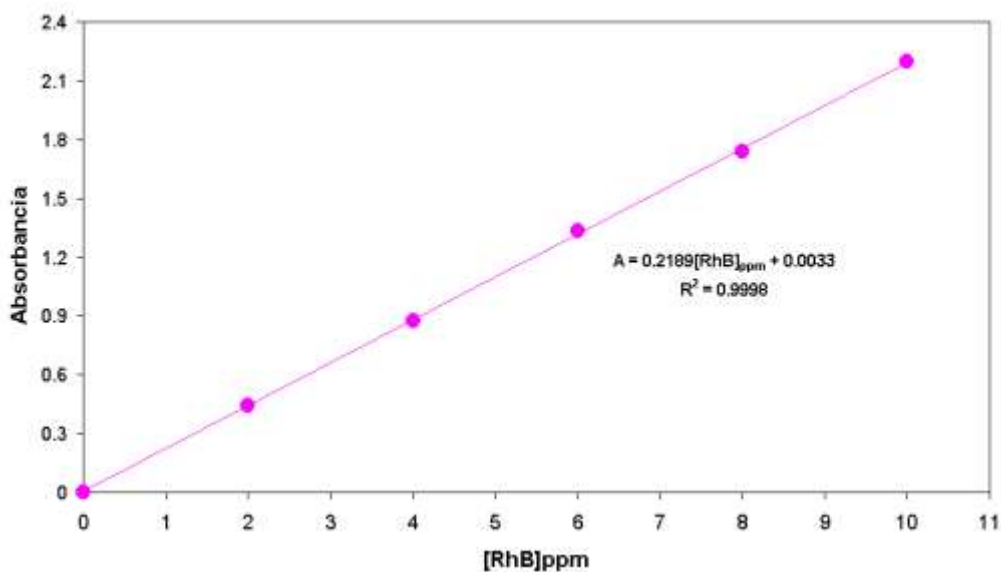


Figura 15.- Curva de calibración de RhB a $\lambda = 554\text{nm}$.

3.5.2.- Estabilidad de la Rodamina B ante el proceso de fotólisis

Para observar el efecto aislado de la radiación emitida por la lámpara de Xe en soluciones acuosas de Rodamina B, se procedió a realizar un experimento en ausencia de catalizador. La figura 16 muestra la estabilidad de una solución de RhB de concentración inicial de 5 ppm luego de ser irradiada hasta por 480 minutos. En base a lo anterior, podemos descartar el fenómeno de fotólisis en las condiciones experimentales de trabajo.

3.5.3.- Pruebas fotocatalíticas a diferente concentración de RhB

Para observar el efecto de la concentración inicial de Rodamina B en el proceso de fotocátalisis, se llevaron acabo experimentos a concentraciones iniciales de colorante orgánico de 5 ppm y 10 ppm. La figura 17 muestra la variación de la relación $[\text{RhB}]/[\text{RhB}_0]$ en función del tiempo para experimentos donde fueron utilizados los óxidos L- y H- de Bi_2MoO_6 .

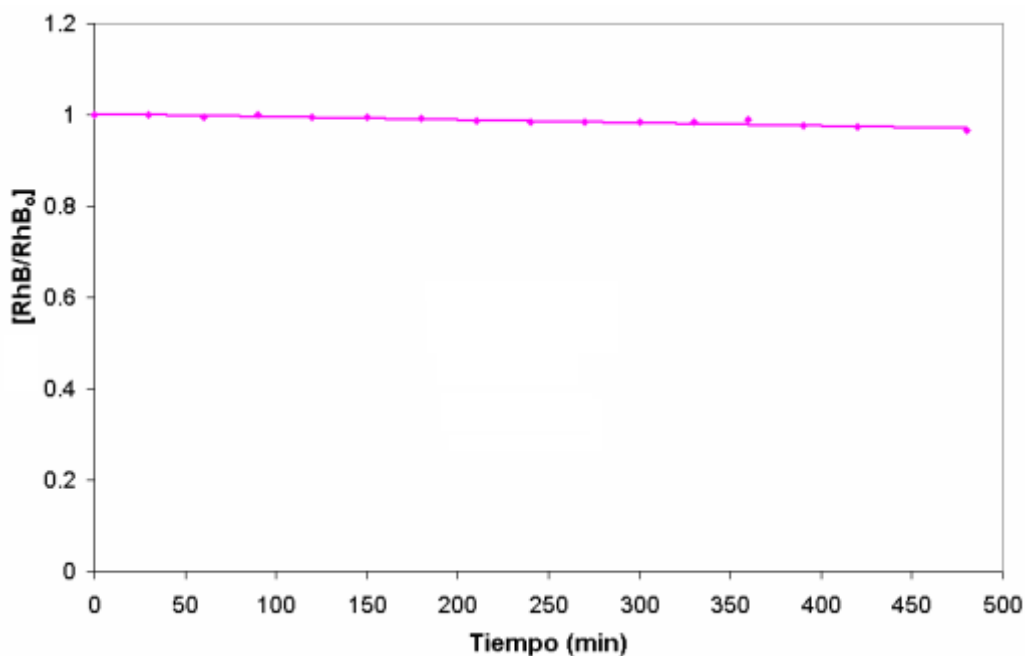


Figura 16.- Estabilidad de una solución de concentración inicial de 5 ppm de Rodamina B (RhB) ante la irradiación con una lámpara de Xe.

En primera instancia la figura 17 muestra para ambos polimorfos la existencia de actividad fotocatalítica para la degradación de Rodamina B en soluciones acuosas. Para un tiempo equivalente de 420 minutos, el polimorfo L-Bi₂MoO₆ (a) fue capaz de degradar hasta 38% de la concentración inicial, por un 22% para el polimorfo de alta temperatura (b), cuando la concentración inicial de Rodamina B fue de 5 ppm.

La misma figura 17 muestra experimentos similares cuando la [RhB]₀ fue de 10 ppm. El polimorfo de baja temperatura (c) degradó 26% en un periodo de 420 minutos bajo irradiación de luz visible y el polimorfo H-Bi₂MoO₆ (d) presentó una degradación de sólo el 10% durante el mismo tiempo.

Para ambos polimorfos, la actividad fotocatalítica de los materiales decreció con el aumento en la concentración inicial del colorante. Esto puede ser explicado de la siguiente manera:

- Cuando se incrementa la concentración de Rodamina B, la cantidad de colorante adsorbido se incrementa sobre la superficie del fotocatalizador, por lo tanto se disminuye la actividad fotocatalítica.
- A una alta concentración del colorante una cantidad significativa de luz puede ser absorbida por las moléculas del colorante en vez del fotocatalizador y esto puede reducir la eficiencia fotocatalítica.
- Debido a los puntos anteriores es generalmente notado que el incremento en la concentración del colorante conduce al decremento en la velocidad de degradación del mismo [69,70].

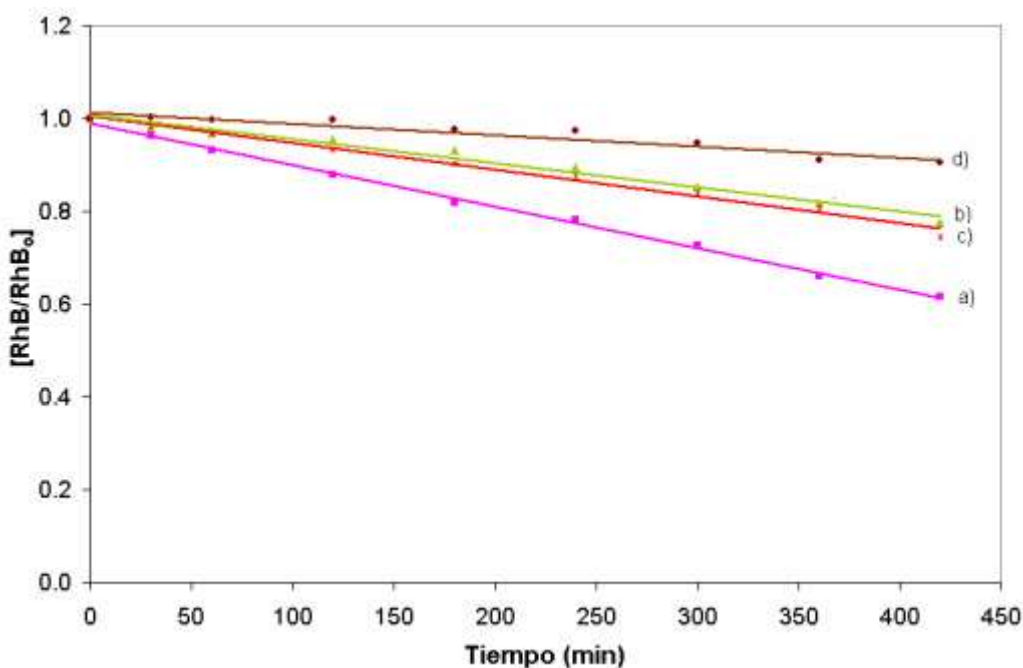


Figura 17.- Pruebas fotocatalíticas a diferente concentración a) L-Bi₂MoO₆ a una concentración de RhB= 5 ppm, b) H-Bi₂MoO₆ a una concentración de RhB= 5 ppm, c) L-Bi₂MoO₆ a una concentración de RhB= 10 ppm y d) H-Bi₂MoO₆ a una concentración de RhB= 10 ppm.

El seguimiento de la degradación de la Rodamina B, mediante la evolución de los espectros de absorción de las muestras analizadas en función del tiempo, puede aportar evidencias importantes sobre el mecanismo de degradación del colorante.

En la figura 17 observamos que el polimorfo que degrado mas la Rodamina B fue el L-Bi₂MoO₆ que presento el Eg menor, esto se debe a que este polimorfo presenta un estructura compartida en las esquinas de octaedros de MoO₆ [71] que poseen una absorción de longitud de onda mas grande entre ellos. Mientras que el H-Bi₂MoO₆ presenta una estructura aislada de tetraedros de MoO₄ [71,72], la cual muestra una absorción de longitud de onda mas corta. Lo anterior lleva a un menor numero de coordinación de iones de oxigeno a un ión de molibdeno, haciendo mas ancho el Eg debido a la fuerte interacción de la energía gap entre la banda de conducción consistente de Mo 4d y la banda de valencia consistente de O 2p.

Otro punto importante es que el L-Bi₂MoO₆ como ya se mencionó anteriormente consiste de capas tipo perovskita de octaedros de MoO₆, esta estructura es a menudo ventajosa para fotocatalizadores [73] debido a que la energía de excitación puede fácilmente migrar en la estructura ya que se ha encontrado que los orbitales de Mo 4d del octaedro MoO₆ ampliamente contribuyen a la total banda de conducción, mientras que los orbitales Mo 4d del tetraedro MoO₄ contribuye solo en la mitad de la banda de conducción.

3.5.3.1.- Seguimiento de los espectros de absorción

Para seguir el comportamiento de fotodegradación de la Rodamina B, se realizo un seguimiento a los espectros de absorción de las muestras analizadas, ya que estos aportan evidencias de que realmente se este llevando acabo este proceso.

La figura 18 muestra los cambios en los espectros de absorción, se observa una disminución de la absorbancia con un corrimiento de los espectros hacia menores λ conforme pasa el tiempo. En la misma figura se muestra un descenso en el valor de Absorbancia de los espectros de absorción del polimorfo L-Bi₂MoO₆ desde un valor de 1.0074 para C₀ hasta un valor de 0.6576 luego de 420 minutos de irradiación. Asimismo, es notorio el corrimiento del máximo de absorción desde un valor de 554 nm hasta un valor final de 549 nm. La figura 19 muestra una situación similar a la anteriormente observada para el polimorfo de alta temperatura, H-Bi₂MoO₆, pero con menos disminución en la absorbancia y menor corrimiento de λ .

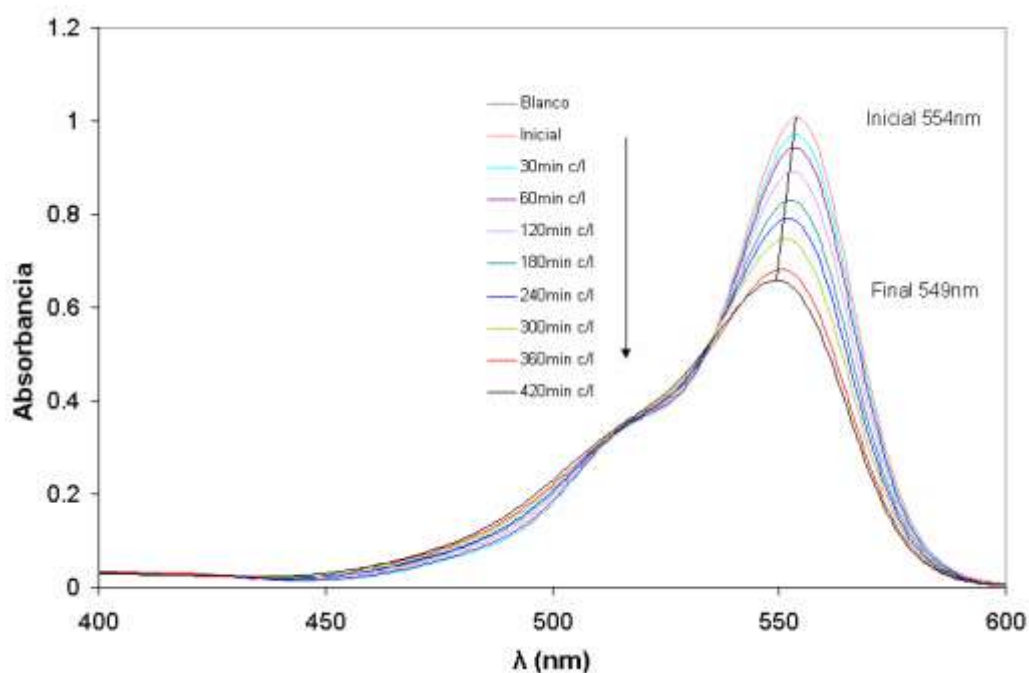


Figura 18.- Cambio en el espectro de absorción de Rodamina B (5 ppm) bajo irradiación de luz visible en solución acuosa con L-Bi₂MoO₆ (1 mg/mL) en función del tiempo de irradiación.

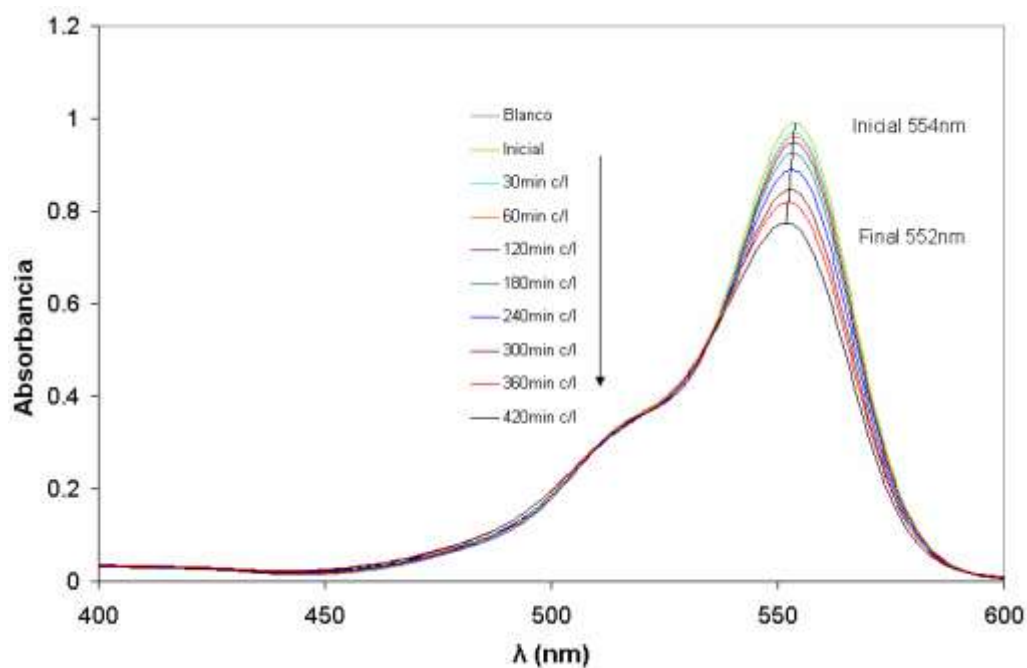


Figura 19.- Cambio en el espectro de absorción de Rodamina B (5 ppm) bajo irradiación de luz visible en solución acuosa con $\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$ (1 mg/mL) en función del tiempo de irradiación.

El corrimiento en los espectros puede aportar información valiosa sobre el mecanismo de fotodegradación de la Rodamina B y los posibles intermediarios de reacción. De acuerdo a trabajos previos [74], la fotodegradación de la Rodamina ocurre a través de una serie de pasos sucesivos que conllevan la formación de múltiples intermediarios. En primera instancia, la de-etilación que experimenta la molécula de Rodamina B conduce a una pérdida gradual de su color. La total de-etilación de la molécula sugiere la formación de Rodamina como principal intermediario, ver figura 20. La formación de Rodamina como intermediario se comprueba por el corrimiento de los picos de absorción a valores menores de λ .

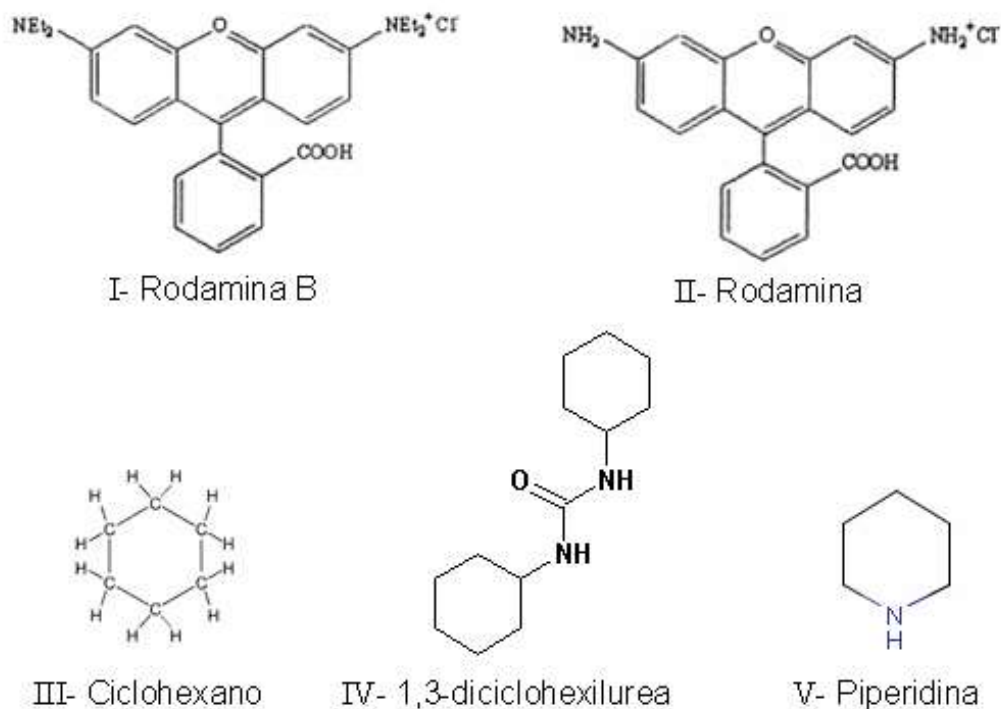


Figura 20.- Estructura típica de la Rodamina B y algunos productos intermedarios detectados durante su degradación.

Durante la N-de-etilación aparecen otros productos intermedios de la Rodamina B antes de llegar a la rodamina, en primera instancia aparece el N, N, N'- trietil-rodamina (TER), posteriormente N, N'- dietil-rodamina (DER), luego el N-etil-rodamina (MER) y después de cierto tiempo de irradiación de luz visible se ha observado la aparición de la rodamina. En esta etapa todavía no es completada la total fotodegradación de la rodamina B [75].

Existen reportes de otros productos intermedarios que aparecen después del intermediario principal Rodamina, el primero en aparecer es el ciclohexano, seguido del 1,3-diciclohexilurea y por ultimo la piperidina [76].

El corrimiento de los espectros de absorción a valores menores de λ supone un mecanismo de degradación de la RhB en presencia de Bi_2MoO_6 similar a lo antes observado para otros óxidos. No obstante, se requieren de técnicas como cromatografía de líquidos y resonancia magnética nuclear (RMN) para corroborar dicho mecanismo de reacción.

Se sabe que el compuesto que presento la mejor actividad fotocatalítica fue el L- Bi_2MoO_6 debido a que su estructura consiste de capas tipo perovskita de octaedros de MoO_6 . Dicha estructura presenta una mejor movilidad de la energía de excitación para la transferencia de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción. Por otra parte, este compuesto presentó un E_g pequeño debido a su número de coordinación de iones de O_2 a un ión de Mo mayor que el polimorfo de alta temperatura.

3.5.4.- Pruebas fotocatalíticas a diferentes concentraciones de fotocatalizador

Se realizaron en ambos polimorfos pruebas fotocatalíticas variando la concentración de fotocatalizador para observar el efecto en la cinética de la degradación de este colorante bajo irradiación de luz visible. En la figura 21 se muestran 3 experimentos donde la concentración de fotocatalizador L- Bi_2MoO_6 empleada fue de 0.5 mg/mL, 1 mg/mL y 2 mg/mL en una solución 5ppm de RhB. Para un tiempo de 420 min, los porcentajes de degradación fueron de 28, 38 y 53% respectivamente, observándose así una relación lineal entre el % de degradación y la cantidad de fotocatalizador utilizado.

Los mismas condiciones experimentales se repitieron utilizando el polimorfo de alta temperatura, H- Bi_2MoO_6 , y se obtuvieron degradaciones del material de partida del orden 11, 22, 29 y 47% respectivamente en un tiempo de 420 min. como se muestra la figura 22.

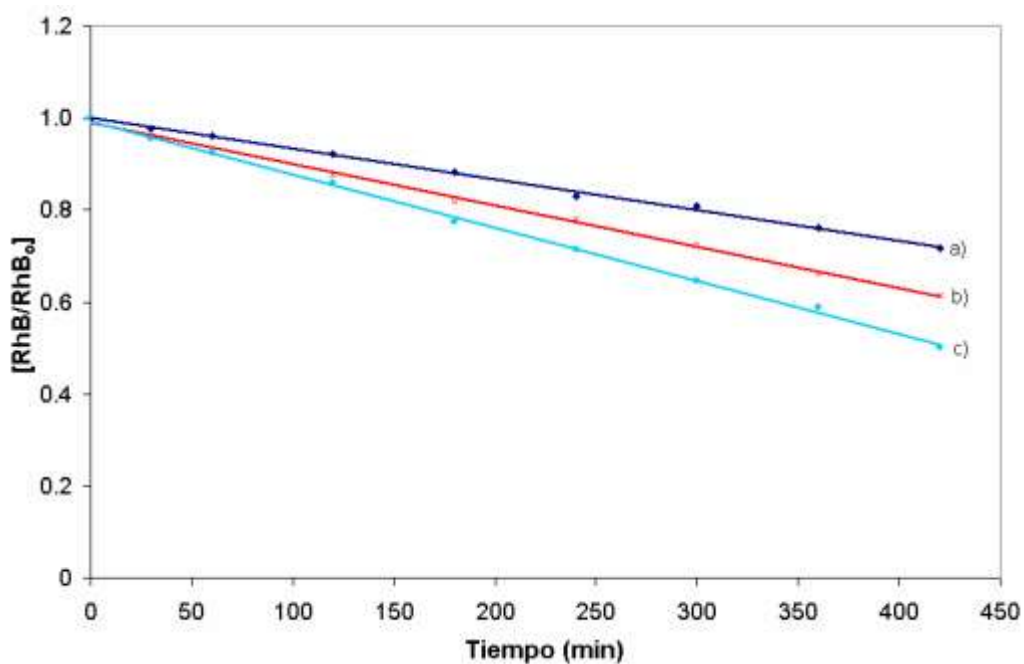


Figura 21.- Polimorfo de baja temperatura (L-Bi₂MoO₆) a una concentración de fotocatalizador de a) 0.5 mg/mL, b) 1 mg/mL y c) 2 mg/mL.

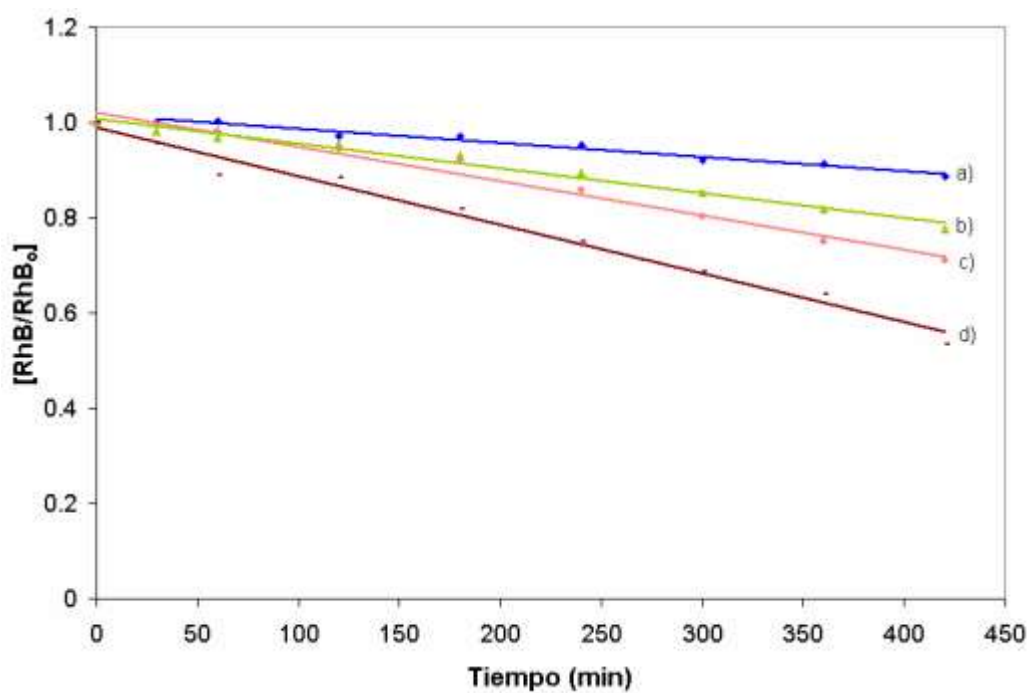


Figura 22.- Polimorfo de alta temperatura (H-Bi₂MoO₆) a una concentración de fotocatalizador de a) 0.5 mg/mL, b) 1 mg/mL, c) 1.5mg/mL y d) 2 mg/mL.

3.5.4.1.- Efecto del aumento de la concentración del catalizador sobre los espectros de absorción

Para ver el efecto del aumento en la concentración del fotocatalizador sobre los espectros de absorción de Rodamina B durante su fotodegradación, se repitió el mismo procedimiento experimental del punto 3.5.3.1. incrementando de 1 a 2 mg/mL.

La figura 23 y 24 muestran los espectros de absorción contra longitud de onda (λ) del polimorfos L-Bi₂MoO₆ y H-Bi₂MoO₆ respectivamente a una concentración de fotocatalizador de 2 mg/mL en una solución de RhB de concentración inicial de 5 ppm. En esta figura se muestra mas pronunciado el corrimiento de los espectros en comparación con los de las figuras 18 y 19 debido a que se duplicó la cantidad de fotocatalizador.

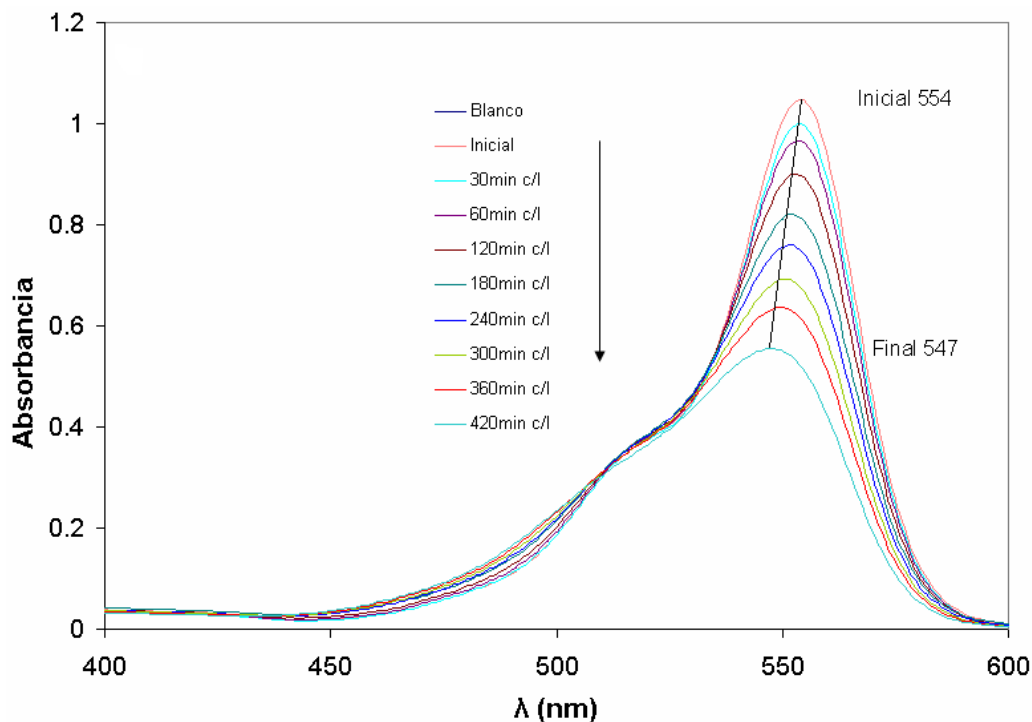


Figura 23.- Cambio en el espectro de absorción de Rodamina B (5 ppm) bajo irradiación de luz visible en solución acuosa con L-Bi₂MoO₆ (2 mg/mL) en función del tiempo de irradiación.

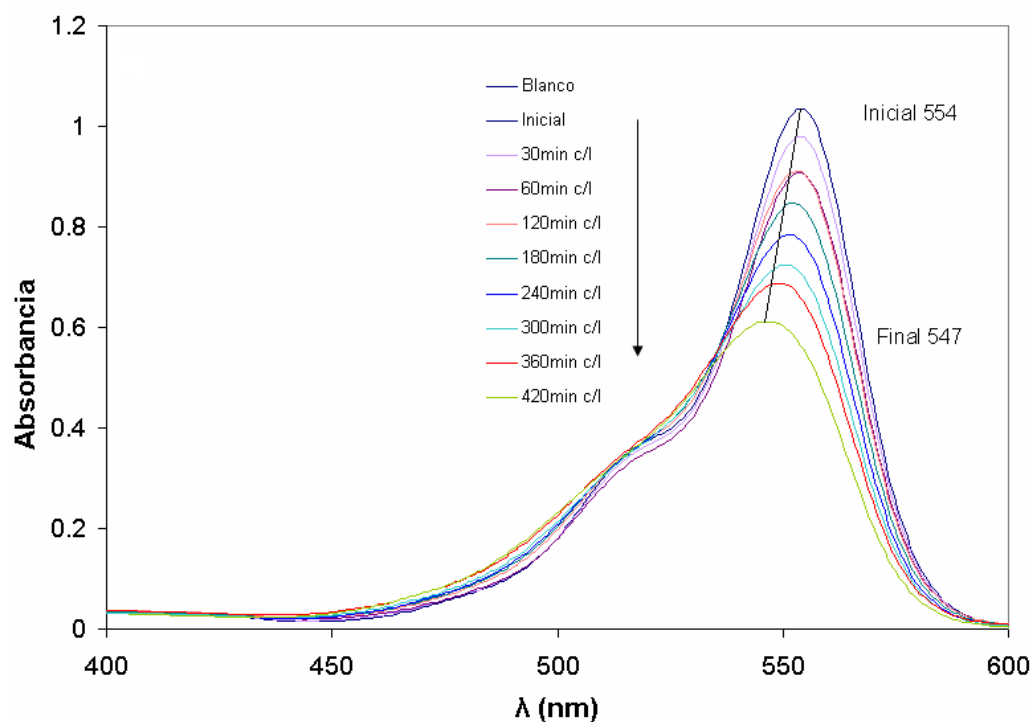


Figura 24.- Cambio en el espectro de absorción de Rodamina B (5 ppm) bajo irradiación de luz visible en solución acuosa con $\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$ (2 mg/mL) en función del tiempo de irradiación.

3.5.5.- Pruebas fotocatalíticas variando la fuente de radiación

La luminosidad la podemos definir como la cantidad de energía emitida por una fuente de luz por unidad de tiempo en todas direcciones. Por tal motivo una vez comprendido el concepto de luminosidad, se utilizaron dos lámparas a diferentes luminosidades para observar el efecto en el proceso de fotodegradación de Rodamina B.

Para llevar acabo estas pruebas se utilizaron dos lámparas de Xenón. La primera de ellas con una radiación de 8000 K con una potencia de salida de 35 watts y una luminosidad de 2500 lúmenes y la segunda opera a 10,000 K con una potencia de salida de 35 watts y 2100 lúmenes de luminosidad.

En la figura 25, se muestran las pruebas fotocatalíticas con el polimorfo de baja y alta temperatura a una concentración de 5 ppm y una concentración de fotocatalizador de 1 mg/mL. Todas las pruebas se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones, solamente variando la fuente de radiación. Los resultados muestran que ambos polimorfos exhiben mejor actividad fotocatalítica utilizando la lámpara de Xenón de 10,000 K (c y d) que la de 8000 K. Lo anterior indica que la luz negra provoca una mejor respuesta del sistema, debido a que la lámpara de Xenón de 10,000 K emite un porcentaje mayor de luz negra que la de 8000 K.

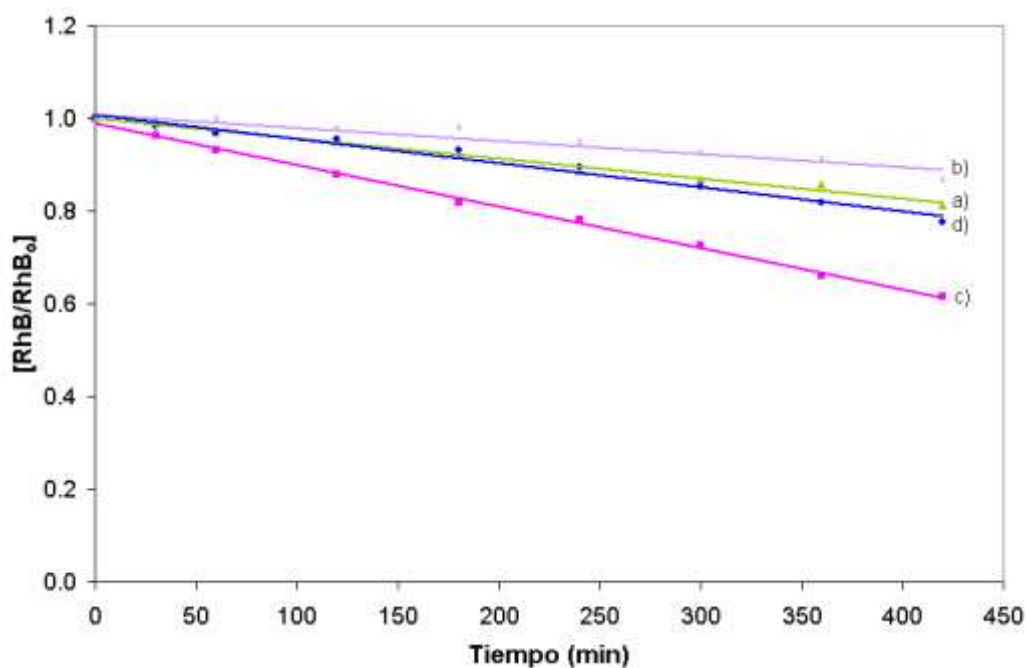


Figura 25.- Pruebas fotocatalíticas a diferente intensidad de luz a) L-Bi₂MoO₆ con lámpara de 8000 K, b) H-Bi₂MoO₆ con lámpara de 8000 K, c) L-Bi₂MoO₆ con lámpara de 10,000 K, d) H-Bi₂MoO₆ con lámpara de 10,000 K.

Con el fin de determinar con mayor precisión la naturaleza de la degradación del colorante, se procedió a realizar experimentos utilizando ahora una fuente de luz UV monocromática.

3.5.6.- Pruebas fotocatalíticas con luz UV

Se realizaron dos pruebas fotocatalíticas con luz UV, para colaborar lo que antes se había mencionada en la sección 3.5.5. En la figura 26, se muestra dos gráficos utilizando diferente compuesto y fuente de radiación de luz UV de distinta λ . De ambos gráficos se observa que existe una muy pequeña actividad fotocatalítica de los materiales ante longitudes de onda UV de 254 y 365 nm. Lo anterior confirma así, que es el componente de radiación visible el principal responsable de la actividad de los fotocatalizadores.

El porcentaje de degradación de RhB para la prueba fotocatalítica (a) y (b) fue prácticamente el mismo de 6% durante un periodo de 300 minutos.

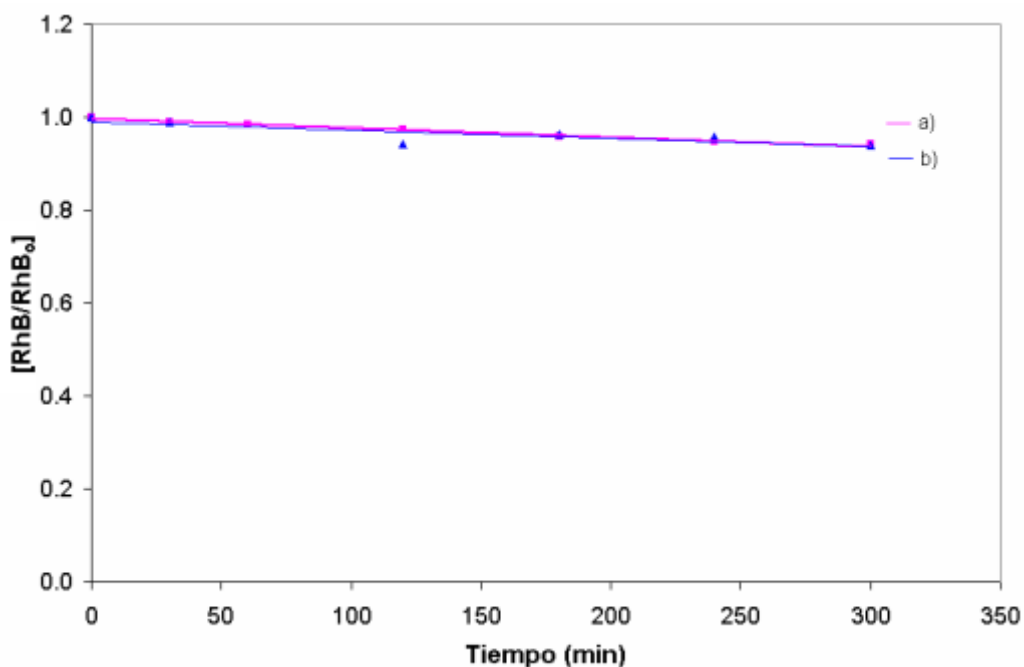
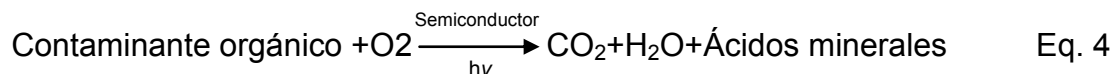
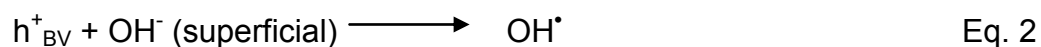
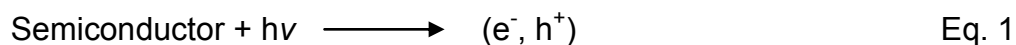


Figura 26.- Pruebas fotocatalíticas a diferente longitud de onda de luz UV a) L-Bi₂MoO₆ a $\lambda = 254$ nm luz UV y b) H-Bi₂MoO₆ a $\lambda = 365$ nm luz UV.

3.5.7.- Descripción de mecanismos posibles durante la degradación de Rodamina B

La activación de $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$ y $\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$ por luz visible, y en menor proporción por UV, puede ser explicada en base a un mecanismo de fotosensitización. En términos generales, el proceso mediante el cual un fotocatalizador puede ser activado para degradar sustancias orgánicas puede ocurrir mediante dos mecanismos distintos: a) Mediante el proceso convencional de fotocatálisis y por b) fotosensitización.

a) Fotocatálisis: Este proceso (ver figura 27) se basa en la excitación de un sólido fotocatalizador (normalmente semiconductor de banda ancha) sumergido en una solución. Mediante la absorción de energía radiante (visible o UV), se crean pares de electrón-hueco (e^- , h^+) (eq. 1), algunos de los cuales se recombinan mientras que otros son capaces de migrar a la superficie del catalizador donde pueden participar en reacciones de óxido-reducción. Los huecos fotogenerados pueden oxidar al contaminante por contacto directo de este con la superficie del fotocatalizador, o pueden reaccionar primero con especies como el agua y el radical OH^- dando lugar a la formación del radical OH^\bullet (eq. 2), que posteriormente oxidará al contaminante. Por otro lado los electrones generados reaccionan con algún agente oxidante, generalmente el oxígeno (eq. 3) dado que el proceso fotocatalítico se lleva normalmente a cabo en ambientes aerobios, aunque se pueden agregar otras especies como el peróxido para favorecer esta reacción y con esto, la eficiencia global del proceso. La fotocatálisis entonces (la suma de los pasos antes descrito) permite la degradación, e incluso la mineralización de una gran variedad de compuestos orgánicos (eq. 4) [7].



b) Fotosensitización: Durante este mecanismo (ver figura 27), normalmente un donador de electrones como la Rodamina B absorbe el flujo de fotones incidente. Luego, los electrones fotogenerados son transferidos al estado excitado del propio colorante a la transición intramolecular $\pi - \pi^*$ y el colorante es oxidado. Los fotoelectrones del estado excitado son inmediatamente inyectados dentro de la banda de conducción del catalizador, en este caso Bi_2MoO_6 . Posteriormente los fotoelectrones en la banda de conducción son capturados por O_2 , y así las reacciones pueden tener éxito para conducir a la mineralización del colorante [74].

a) Proceso Fotocatalítico b) Proceso Fotosensitización

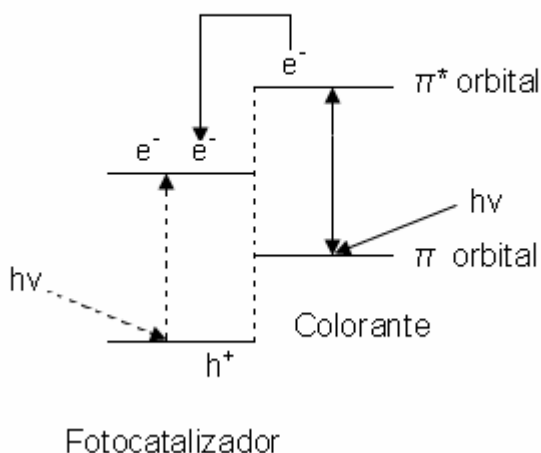
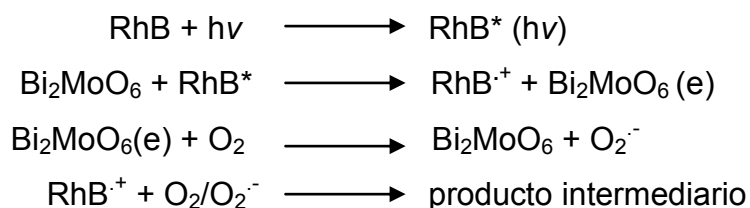


Figura 27.- Esquema de patrón de transferencia de electrones por acción de luz visible
a) proceso fotocatalítico y b) proceso de fotosensitización.

De lo anterior queda claro que el mecanismo de la fotodegradación de la Rodamina B en presencia de Bi_2MoO_6 ocurre a través de un proceso de fotosensitización, mecanismo que explica la activación de la reacción por luz visible y casi insignificante por UV. Como se vio en secciones anteriores, la Rodamina B presenta sus máximos de absorbancia en la región visible, en particular a 260 nm y 554 nm.

Enseguida, ecuaciones posibles que describen el mecanismo de fotosensitización [74].



Existen reportes que ambos procesos fotocatalítico y fotosensitizado pueden trabajar juntos cuando la longitud de onda es más grande que 420 nm [74].

3.5.8.- Estabilización de los óxidos ante ciclos sucesivos de fotocátalisis

Con el fin de determinar la estabilidad de los óxidos probados como fotocatalizadores ante sucesivos usos, se realizaron experimentos utilizando material catalítico recuperado de previas fotocátalisis. La figura 28 muestra la variación de la relación $[\text{RhB}]/[\text{RhB}_0]$ en función del tiempo, utilizando el mismo material de $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$ en los 2 experimentos. La concordancia en ambos experimentos demuestra la capacidad del material para actuar como un verdadero catalizador sin sufrir un deterioro importante o pasivación luego de un primer uso.

El primer ciclo que se realizó se muestra en el inciso (a), en el cual se muestra la forma en la que se llevó la prueba de degradación de RhB bajo irradiación de luz visible durante un periodo de 480 minutos, tomando solamente 3 alícuotas durante la prueba para poder recuperar gran parte del compuesto.

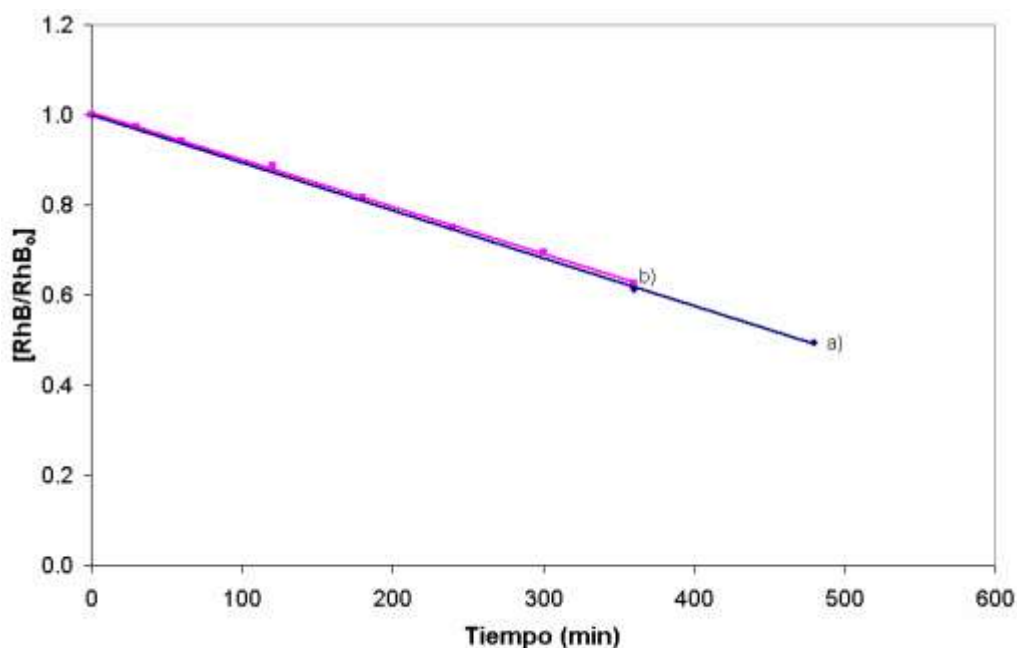


Figura 28.- Prueba de estabilidad del polimorfo de baja temperatura ($\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$) a) Primera corrida durante 480 minutos, b) Segunda corrida durante 360 minutos.

Posteriormente se volvió a cargar el reactor reutilizando el compuesto recuperado para realizar otra corrida, la cual la podemos observar en el inciso (b), esta se llevó a cabo durante un tiempo de 360 minutos y observamos que sigue prácticamente el mismo patrón que la primera corrida, por lo que se demuestra la estabilidad del óxido ante procesos como la fotocorrosión. El porcentaje de degradación de RhB durante el primer ciclo fue de 39% y durante el segundo de 37% en un periodo ambas pruebas de 360 minutos.

Se realizó lo mismo para el polimorfo de alta temperatura $\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$, ver figura 29. Con este polimorfo se realizaron tres corridas y se observó prácticamente el mismo patrón durante los tres ciclos, similar al polimorfo de baja temperatura y se obtuvo una degradación de RhB de (a) 29%, (b) 28% y (c) 25%.

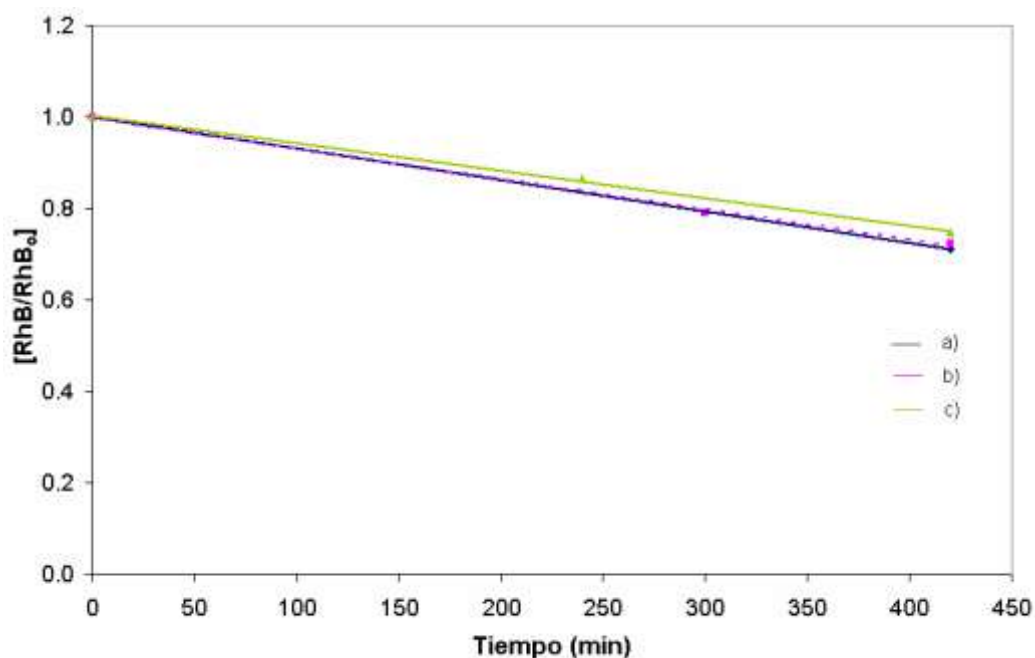


Figura 29.- Prueba de estabilidad del polimorfo de alta temperatura ($\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$) a) Primera corrida, b) Segunda corrida y c) Tercera corrida, todas durante un tiempo de 420 minutos.

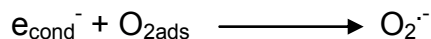
Las pequeñas variaciones durante cada una de estas pruebas, en ambos polimorfos de baja y de alta temperatura, se debe a que al tratar de recuperar nuevamente el compuesto para su reutilización se pierde una pequeña cantidad durante este proceso, lo cual explica las pequeñas variaciones en los porcentajes de degradación de RhB bajo irradiación de luz visible.

3.5.9.- Pruebas fotocatalíticas suministrando oxígeno al reactor

Estas pruebas fotocatalíticas se llevaron mediante el método descrito en la sección 2.6.2. La única variante en esta sección es la adición de un flujo de oxígeno de 165 mL/min, el cual fue monitoreado mediante un medidor de flujo, Riteflow de 150 mm.

Se optó el añadirle oxígeno ya que la presencia de éste puede resultar importante, por que actúa primariamente como una eficiente trampa para la captura de e^- , conduciendo a la generación de O_2^- y previniendo la recombinación de e^- y h^+ . Aunque la generación de O_2^- puede ser mediante 2 procesos competitivos:

a)- La RhB (fotosensitizada) es excitada por la luz visible, el colorante excitado posteriormente inyecta un electrón en la banda de conducción del catalizador vía transferencia de electrones, generando un electrón de conducción que es capturado por el oxígeno adsorbido O_2 sobre la superficie del catalizador para formar O_2^- .



b)- Cuando el catalizador absorbe la luz, la formación de O_2^- es mediante los electrones fotogenerados que reaccionan directamente con O_2 adsorbido sobre la superficie del catalizador [74] ver figura 27. Por lo que al añadir oxígeno, como ya se explico, se espera una mayor eficiencia durante la degradación de Rodamina B bajo irradiación de luz visible.

Por otra parte se añadió oxígeno para observar más a detalle el mecanismo de fotosensitización, ya que la mineralización del colorante mediante este proceso (RhB) encuentra su origen con las especies radicales de oxígeno activo O_2^- y los cationes radicales del colorante $RhB^{\cdot+}$ [74].

Existen otros reportes que corroboran lo antes mencionado, por ejemplo la adsorción de oxígeno en la superficie del CdS usualmente conduce a la formación de un súperoxido en la superficie, el cual tiene un nivel de energía de 0.91 eV debajo de la banda de conducción, a través de la cual atrapa los electrones de conducción [77]. Otra posibilidad del uso de oxígeno es que la directa participación de oxígeno en el patrón de reacción tiene como resultado la N-de-etilación de la reacción entre el catión radical del colorante y el anión radical súperoxidado [75].

Lo primero hace referencia al proceso fotocatalítico y lo segundo a la fotosensitización. En la figura 30 (a), se muestra el efecto de suministrar sólo oxígeno en la prueba de degradación de RhB bajo irradiación de luz visible. Observamos que la degradación es debido al poder oxidante del O_2 el cual es capaz de degradar la Rodamina B en un pequeño porcentaje, el cual fue de 17% durante un periodo de 420 minutos bajo irradiación de luz visible.

En la figura 30 (b y c), se muestra el efecto de añadir oxígeno al fotoreactor durante la prueba de fotocátalisis. Podemos observar que para ambos polimorfos se alcanzan degradaciones del orden de 50% durante un periodo de tiempo de 420 minutos.

Se puede concluir que tanto para el polimorfo de baja temperatura como el de alta temperatura, el mayor porcentaje de degradación de Rodamina B bajo irradiación de luz visible, se debe a la suma de los efectos combinados aislados, el oxígeno y el proceso de fotocátalisis.

En la figura 31, podemos ver que se favoreció la reacción al añadir oxígeno como anteriormente se había explicado, de lo cual se puede hacer un comparativo con las pruebas fotocatalíticas sin suministro de oxígeno.

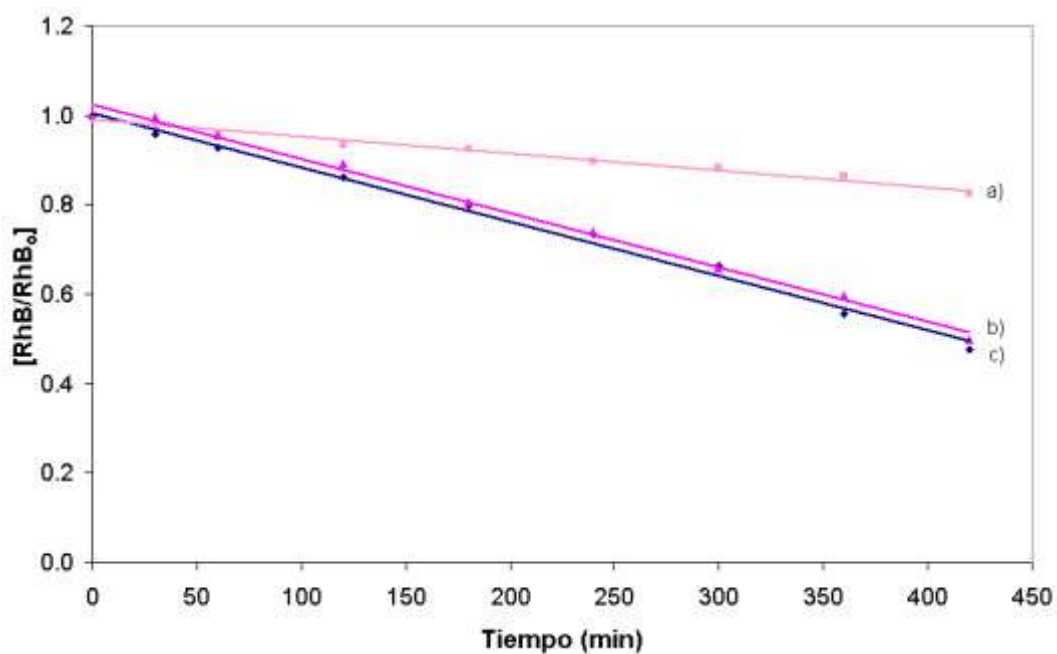


Figura 30.- Pruebas fotocatalíticas de degradación de RhB bajo irradiación de luz visible y suministro de oxígeno a) Ausencia de fotocatalizador, b) Polimorfo de alta temperatura (H-Bi₂MoO₆) y c) Polimorfo de baja temperatura (L-Bi₂MoO₆).

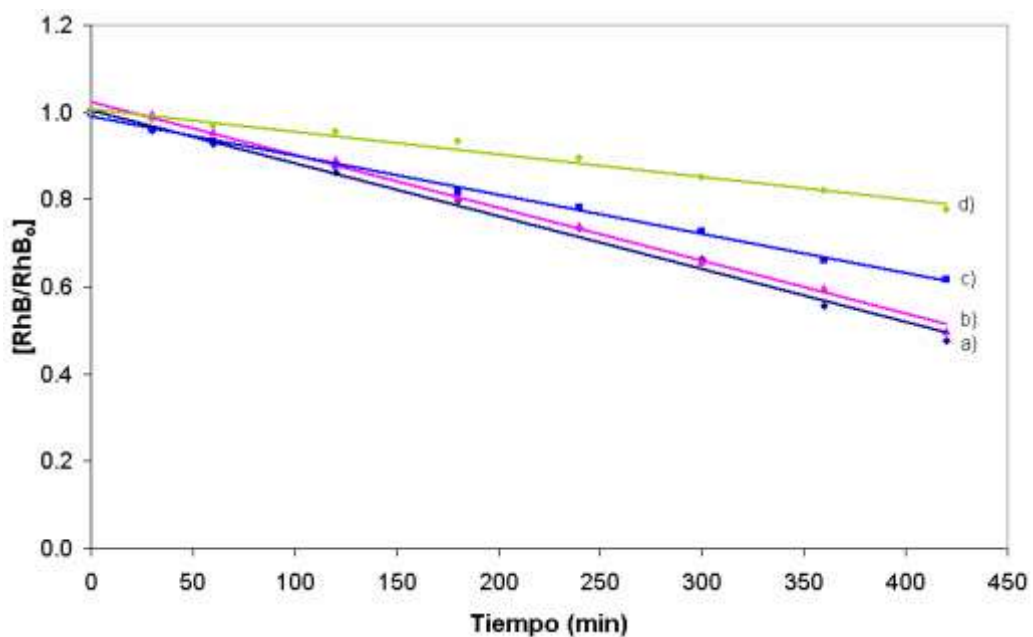


Figura 31.- Pruebas fotocatalíticas de degradación de RhB bajo irradiación de luz visible a) L-Bi₂MoO₆ y b) H-Bi₂MoO₆ y suministro de oxígeno; c) L-Bi₂MoO₆ y d) H-Bi₂MoO₆ sin suministro de oxígeno.

3.6.- DISMINUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA MEDIANTE ACTIVACIÓN MECÁNICA

3.6.1.- Activación mecánica de los óxidos cerámicos

Una vez comprobado que los óxidos L y H - Bi_2MoO_6 son fotocatalizadores, se buscó disminuir el tamaño de partícula mediante activación mecánica, buscando conseguir un aumento en el área superficial del fotocatalizador y mejorar su actividad fotocatalítica.

Los polimorfos de baja y alta temperatura se colocaron en el equipo para su activación mecánica, pero durante el calentamiento del material en la molienda hay compuestos que evolucionan a una fase más estable o a la obtenida por la reacción de estado sólido tradicional [78]. Tal efecto se presentó durante la activación mecánica del polimorfo H- Bi_2MoO_6 , el cual experimentó una transformación cristalina a la fase de baja temperatura, L- Bi_2MoO_6 . Por tal motivo solo se hará referencia en esta sección al óxido activado mecánicamente L- Bi_2MoO_6 ya que el H- Bi_2MoO_6 presentó las mismas características al ser activado mecánicamente durante su caracterización.

Primero se obtuvieron ambos polimorfos mediante el procedimiento descrito en la sección 2.2. Luego los compuestos fueron activados mecánicamente mediante vibración en un molino de bolas utilizando balines de 5/8" durante un periodo de 5, 11 y 21.5 horas. Una vez retirado los compuestos del molino de bolas la coloración del producto fue mas amarillo opaco (en ambos polimorfos), lo cual nos da un indicio de que ambos óxidos reaccionaron.

3.6.2.- Difracción de rayos-X en polvo

Diferentes patrones de difracción del polimorfo de baja temperatura ($\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$) se muestran en la figura 32, en el inciso (a) podemos observar el patrón perteneciente a la fase sintetizada por estado sólido (ver figura 9), además de los activados mecánicamente (b, c y d) a diferentes incrementos en tiempo de activación y el patrón de referencia (color rojo) de la base de datos del JCPDS [65].

En la figura 32, vemos que los picos se ensanchan después de 5 horas y posteriormente a medida que se extiende el tiempo de residencia en el molino permanecen sin cambio, las líneas de difracción de $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$ experimentan un ensanchamiento que puede ser asociado con una disminución en el tamaño de partícula del óxido.

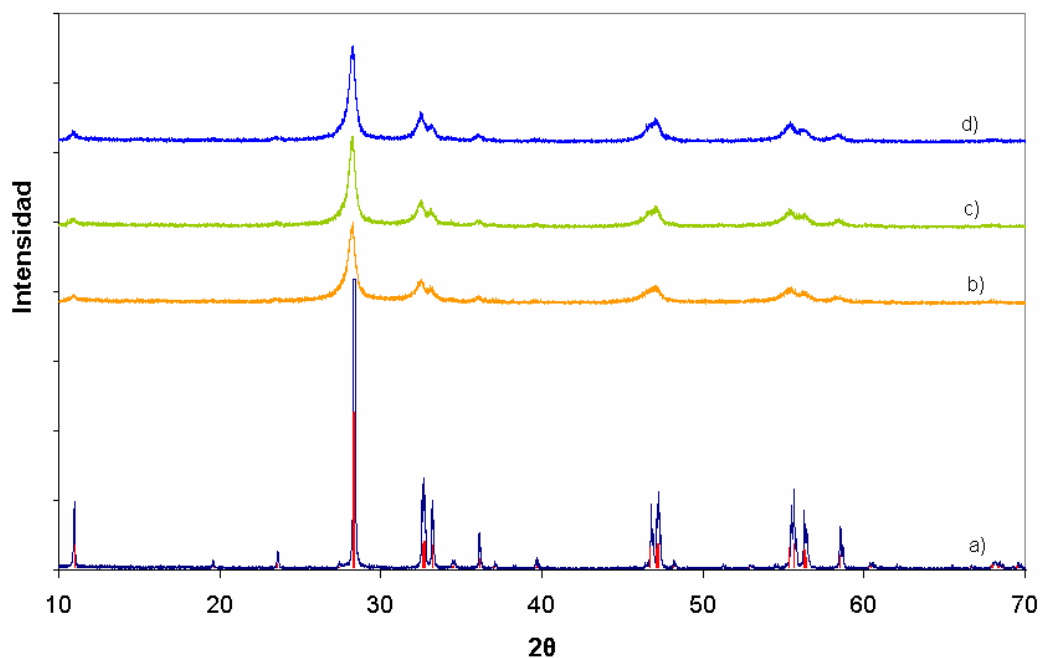


Figura 32.- Difractograma del polimorfo de baja temperatura ($\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$), referencia 01-084-0787 (*) – Keochilinite – Bi_2MoO_6 (color rojo), a) estado sólido, y activado mecánicamente b) 5 horas, c) 11 horas y d) 21.5 horas.

3.6.3.- Determinación del tamaño de cristal

El tamaño de cristal del óxido sintetizado fue calculado a partir de la ecuación de Scherrer, a partir de los datos de difracción de rayos-X [60]. Para el polimorfo de baja temperatura ($\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$) el tamaño de cristal estimado fue de 80 nm por estado sólido y activado mecánicamente durante un tiempo de 5, 11 y 21.5 horas fue de 16, 17 y 18 nm respectivamente.

Por lo que se puede resumir que a diferentes intervalos de tiempo de 5 a 21.5 horas, el óxido activado mecánicamente prácticamente no cambió o cambia muy poco, como se observó en el cálculo del tamaño de cristal, al igual que los patrones de difracción que observamos en la figura 32 son muy similares. En base a estos resultados podemos comentar que en poco tiempo se alcanza a reducir el tamaño de cristal hasta el máximo posible mediante este método.

3.6.4.- Microscopía óptica

Con el fin de observar la morfología de las partículas del óxido activado mecánicamente ($\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$), se analizaron muestras del óxido por la técnica de Microscopía óptica. Se observó la tendencia a formar aglomerados de partículas como lo muestra la figura 33. Sin embargo, la detección de un mayor número de partículas aisladas comparado con el encontrado por la muestra sin molienda mecánica nos indica que éstas deben tener un valor promedio inferior a 1 μm . Las imágenes de este óxido activado mecánicamente durante 5 y 11 horas fueron muy similares.

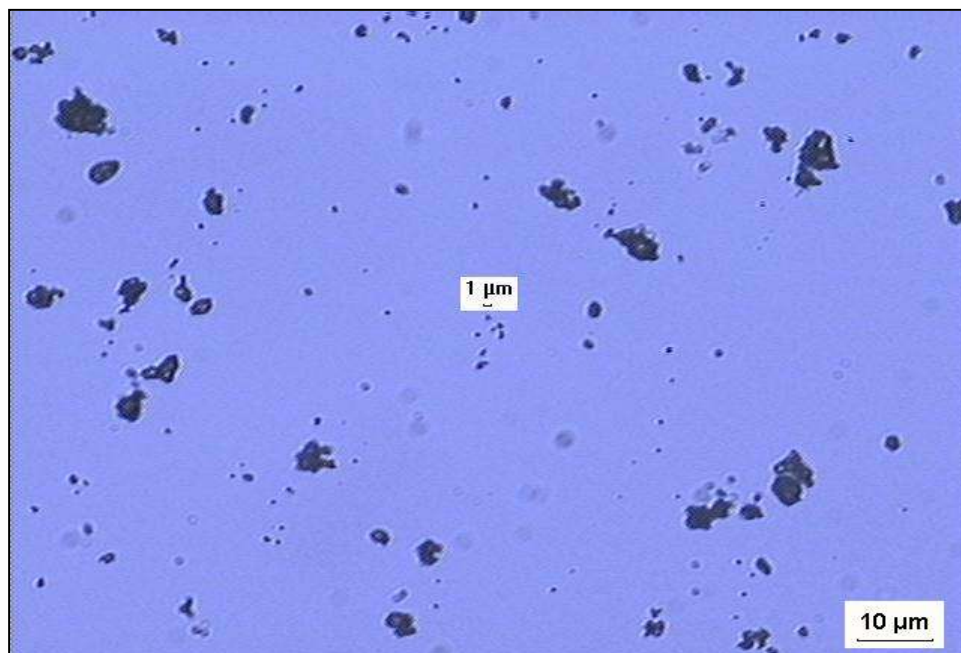


Figura 33.- Micrografías del polimorfo de baja temperatura ($\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$) activado mecánicamente durante 21.5 hrs a 40x por Microscopía óptica.

3.6.5- Cálculo de banda de energía prohibida (E_g)

En la figura 34 se muestra el gráfico de absorbancia contra longitud de onda (λ) del óxido activado mecánicamente $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$ durante un tiempo de 21.5 horas. Como se aprecia en la figura, el material absorbe por arriba de los 500 nm. Se presentó el mismo comportamiento del óxido activado mecánicamente para un tiempo de 5 y 11 horas.

Para el óxido activado mecánicamente ($\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$) se obtuvo un E_g de 2.41 eV, para los tres diferentes tiempos de activación de 5, 11 y 21.5 horas respectivamente, mientras que por estado sólido fue de 2.54 eV. Observamos que estos resultados de E_g comparado con el calculado por estado sólido, tiende a disminuir conforme se disminuye el tamaño de partícula por la técnica de molienda mecánica.

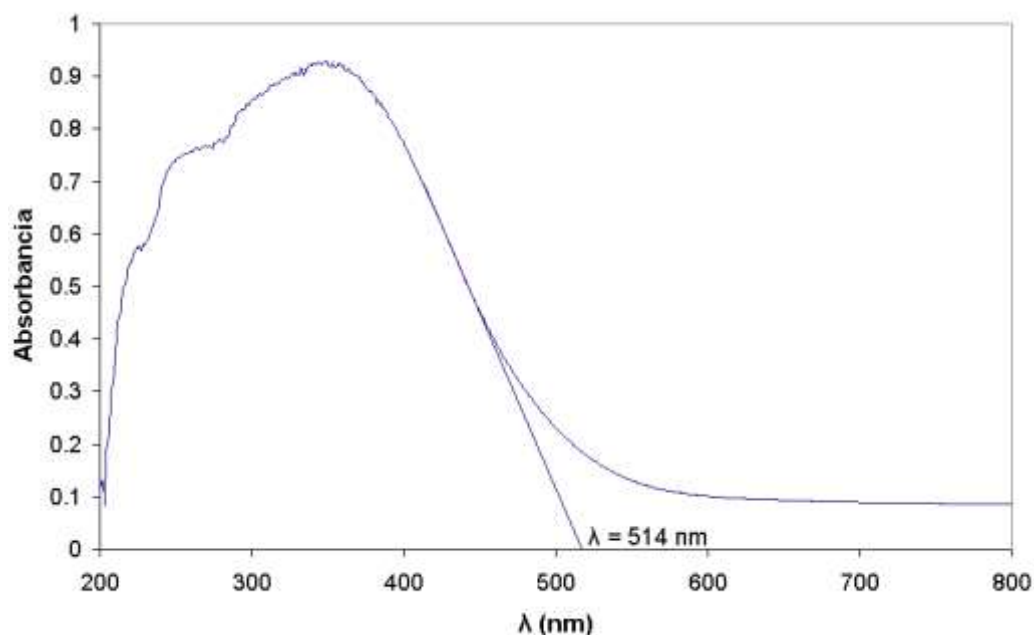


Figura 34.- Espectro de absorbancia contra longitud de onda (λ) del óxido activado mecánicamente ($\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$) durante 21.5 horas.

3.6.6.- Cálculo del área superficial BET

El cálculo del área superficial BET del óxido estudiado se describió en la sección 2.5.1. Para el óxido $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$ activado mecánicamente se obtuvo un área superficial BET de 5.61, 6.32 y 8.47 m^2/g en un tiempo de activaron de 5, 11 y 21.5 horas respectivamente, mientras que para este compuesto por estado sólido el área superficial BET fue 3.82 m^2/g .

Con los resultados de las propiedades evaluadas como tamaño de cristal, E_g y área superficial BET, podemos hacer una comparación para observar el cambio que hubo respecto al polimorfo de baja temperatura ($\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$) por estado sólido y posteriormente activado mecánicamente durante periodos de tiempo determinados, véase tabla II.

Tabla II.- Propiedades del L-Bi₂MoO₆.

L-Bi ₂ MoO ₆		Tamaño de Cristal (nm)	Eg (eV)	Area Superficial BET (m ² /g)
<i>Estado Sólido</i>		80	2.54	3.82
<i>Activado mecánicamente</i>	5 hrs	16	2.41	5.61
	11hrs	17	2.41	6.32
	21.5hrs	18	2.41	8.47

3.6.7.- Prueba fotocatalítica con el óxido activado mecánicamente L-Bi₂MoO₆

Se realizó la prueba fotocatalítica con el óxido activado mecánicamente L-Bi₂MoO₆ de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.6.2. Esto con la finalidad de evaluar la actividad fotocatalítica del polimorfo de baja temperatura, toda vez que hubo una mejora de sus propiedades, una vez que fue activado mecánicamente. La figura 35 muestra la prueba fotocatalítica con el polimorfo L-Bi₂MoO₆ por estado sólido (a) y el óxido activado mecánicamente en un tiempo de 21.5 horas (b).

Podemos concluir que la técnica de molienda mecánica para disminuir el tamaño de partícula y por consiguiente aumentar el área superficial del compuesto, es favorable para nuestro propósito, ya que se aumentó la actividad fotocatalítica del catalizador en la cinética de degradación de Rodamina B bajo irradiación de luz visible.

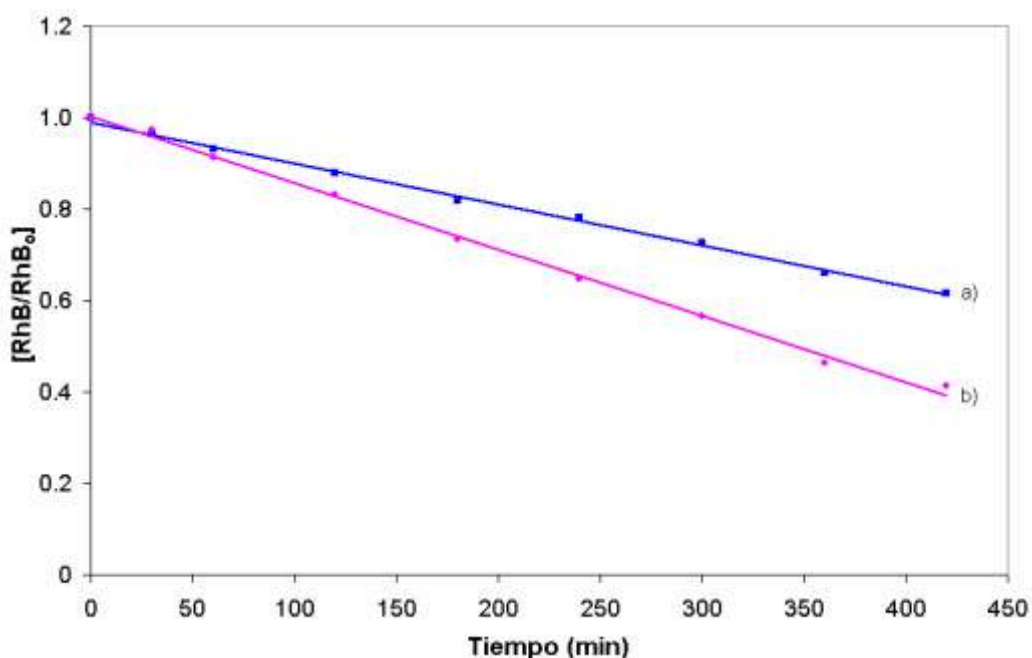


Figura 35.- Prueba fotocatalítica de degradación de RhB con L-Bi₂MoO₆ a) estado sólido y b) activado mecánicamente durante 21.5 horas.

En comparación con el compuesto por estado sólido la actividad fotocatalítica se aumenta en más de un 50% como se muestra en la figura 35. En la figura 36, se muestran los espectros de absorción contra longitud de onda del polimorfo L-Bi₂MoO₆ activado mecánicamente durante un tiempo de 21.5 hrs, podemos observar un valor de absorbancia de 1.0204 para C₀ hasta un valor de 0.4846 luego de 420 minutos de irradiación y un notorio corrimiento del máximo de absorción de un valor de 554 nm hasta un valor final de 542 nm.

En la misma figura se observa como va disminuyendo el pico principal y al mismo tiempo un corrimiento hacia la izquierda del espectro de RhB mas pronunciado que el que presento el mismo compuesto sin activación mecánica, ver figura 18, lo cual es una prueba de que se esta degradando al colorante mas eficientemente con el óxido activado mecánicamente mediante la molienda mecánica.

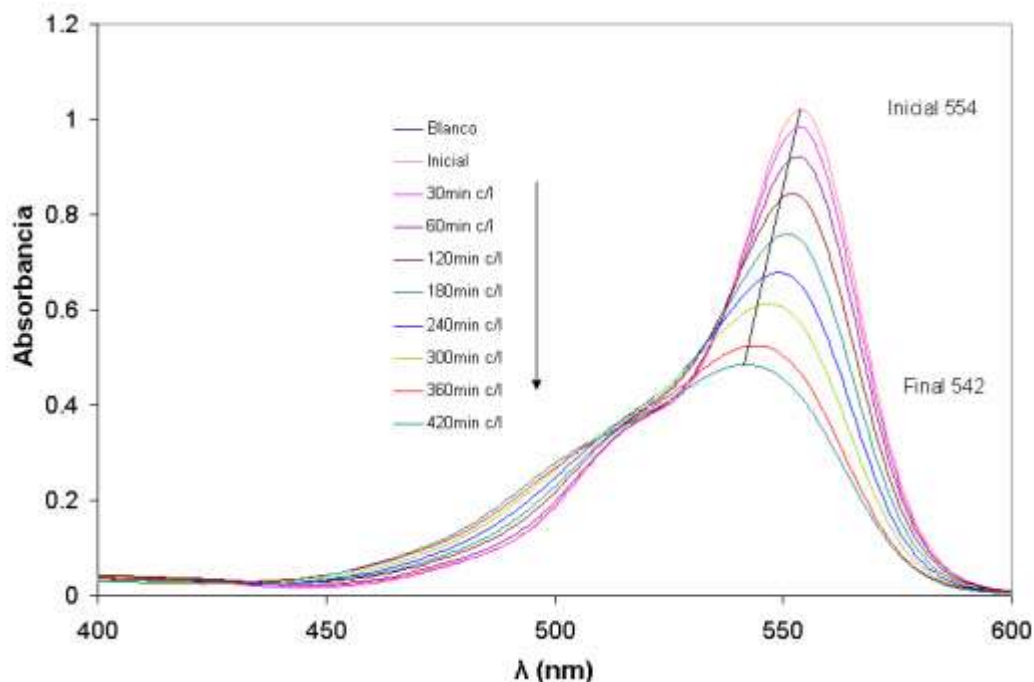


Figura 36.- Cambio en el espectro de absorbancia de Rodamina B (5 ppm) bajo irradiación de luz visible en solución acuosa con el óxido activado mecánicamente $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$ en un tiempo de 21.5 hrs (1 mg/mL) en función del tiempo de irradiación.

3.7.- CALCULO DEL ORDEN DE REACCIÓN Y CONSTANTE DE VELOCIDAD

El orden de reacción y la constante de velocidad fueron obtenidos mediante el método descrito en la sección 2.7. Para las pruebas fotocatalíticas en la degradación de Rodamina B se siguió la ecuación de reacción de primer orden aplicando el modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción de este orden [63], la cual corresponde a $\ln(C_0/C) = Kt$.

La figura 37 muestra las diferentes curvas de la cinética de degradación de la RhB aplicando el modelo de Langmuir-Hinshelwood con diferente fotocatalizador y parámetros durante cada prueba, observamos que todas las curvas presentan una relación lineal, lo cual es característico y una forma de comprobar que realmente la reacción es de primer orden.

Una vez corroborado el orden de reacción, se procedió a determinar la constante de velocidad aparente de la reacción. A partir de cada una de las curvas, se puede obtener la pendiente, la cual es representativa de la velocidad de reacción (k) de las pruebas de degradación de Rodamina B bajo irradiación de luz visible.

En la misma figura podemos ver las diferentes velocidades de reacción de diferentes pruebas, la que mostró la mayor velocidad de degradación de RhB (k) fue la prueba fotocatalítica donde se utilizó el óxido activado mecánicamente $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$ (e). La velocidad de degradación fue de 0.0021 min^{-1} .

Una vez obtenido las diferentes constantes de velocidades de reacción (k) correspondientes a cada una de las pruebas fotocatalíticas de degradación de RhB de acuerdo a la figura 37, se puede proseguir al cálculo del tiempo de vida media de cada prueba.

La tabla III muestra los diferentes tiempos de vida media de acuerdo a las curvas de cinética de degradación de RhB de la figura 37. El compuesto que presentó el tiempo de vida media menor fue el óxido activado mecánicamente $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$ el cual fue de 330 minutos

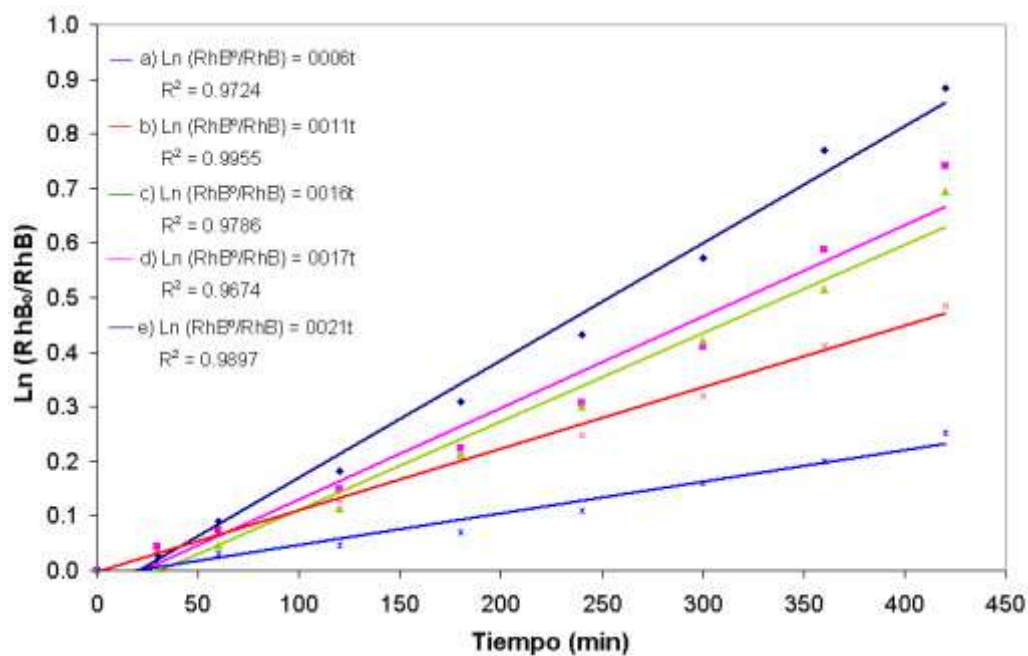


Figura 37.- Curvas de la cinética de reacción apartir del modelo de Langmuir-Hinshelwood de primer orden para la degradación de Rodamina B (5 ppm) con a) H-Bi₂MoO₆ y b) L-Bi₂MoO₆ estado sólido; c) H-Bi₂MoO₆ y d) L-Bi₂MoO₆ estado sólido y suministro de oxígeno y e) óxido activado mecánicamente L-Bi₂MoO₆ (relación de 1 mg/mL).

Tabla III.- Constante de velocidad y $t_{1/2}$ de pruebas fotocatalíticas a una relación de 1 mg/mL y una concentración de RhB= 5 ppm.

Método	Fase	Constante de velocidad (min ⁻¹)	Tiempo de Vida Medio (t _{1/2} min)
<i>Estado sólido</i>	H-Bi ₂ MoO ₆	0.0006	1155
	L-Bi ₂ MoO ₆	0.0011	630
<i>Estado sólido y suministro de oxígeno</i>	H-Bi ₂ MoO ₆	0.0016	433
	L-Bi ₂ MoO ₆	0.0017	407
<i>Activado mecánicamente</i>	L-Bi ₂ MoO ₆ 21.5 hrs	0.0021	330

CAPITULO 4. CONCLUSIONES

- El óxido Bi_2MoO_6 en sus dos formas policristalinas de alta y baja temperatura mostró actividad fotocatalítica para la degradación de RhB por acción de la luz visible.
- Una mayor actividad fotocatalítica fue observada en el polimorfo de baja temperatura ($\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$), lo anterior debido probablemente a su arreglo cristalino en forma de capas tipo perovskita de octaedros MoO_6 y su menor valor de banda de energía gap.
- Los resultados de degradación fotocatalítica de RhB procede a través de un mecanismo de fotosensitización del colorante orgánico.
- El suministro de oxígeno favorece la rápida degradación de la RhB debido a que evita la recombinación de pares de $\text{h}^+\text{-e}^-$, además de estabilizar el band bending (campo eléctrico interno) el cual favorece a la eficiente separación de pares $\text{h}^+\text{-e}^-$ y la ineficiencia en la recombinación de pares $\text{h}^+\text{-e}^-$.
- Mediante la activación mecánica del polimorfo $\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$ se le pudo aumentar su área superficial y por lo tanto su actividad fotocatalítica en la degradación de RhB hasta un 50% más que por estado sólido.
- El polimorfo de alta temperatura ($\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$) no fue favorecido al ser activado mecánicamente, ya que debido al calentamiento provocado por la vibración durante la prueba, este compuesto regreso a una fase más estable, la de baja temperatura.

- El efecto de aumentar la cantidad de fotocatalizador y otras variables probadas como el trabajar a concentraciones RhB= 5 ppm, favoreció a la degradación del colorante.
- El óxido Bi_2MoO_6 tiene mucho potencial como un material fotocatalizador, dados los resultados obtenidos, siempre y cuando se consiga prepararlo por otros métodos que permitan incrementar mayormente su área superficial.

REFERENCIAS

1. O. Legrini, E. Oliveros y A.M. Braun, *Chem. Rev.*, 93, (1993), 671-698.
2. C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang, *Waste Management*, 13, (1998), 361-377.
3. US/EPA *Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes*, EPA/625/R-28/004 (1998).
4. The AOT *Handbook*, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario (1996).
5. J.R. Bolton y S.R. Cater, "Aquatic and Surface Photochemistry", 467-490. G.R. Helz, R.G. Zepp y D.G. Crosby Editores. Lewis, Boca Raton, FL, EEUU (1994).
6. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Documento disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/cyted/default.html>. Cyted, Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Corporación Iberoamericana, (2003).
7. Peiró Muñoz Ana M. Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde: *Eliminación Fotocatalítica de Contaminantes Fenólicos – Preparación de Fotocatalizadores Mediante Procesos Químicos Suaves* [Tesis Doctoral, Unitat de Química Física], WA: Universitat Autònoma de Barcelona. Enero, (2003).
8. W.H. Glaze, *Environ. Sci. Technol.*, 21, (1987), 224-230.
9. W.H. Glaze, J.W. Kang y D.H. Chapin, *Ozone Sci. & Technol.*, 9, (1987), 335-352.
10. D. Bahnemann, *Solar Energy*, 77, (2004), 445.
11. J. Wu, T. Zhang, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, (2004), 171.
12. D. Chatterjee, S. Dasgupta, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6, (2005), 186.

13. W. Baiqi, J. Liqiang, Q. Yichun, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, X. Baifu, F. Honggang, *Applied Surface Science*, 252, (2006), 2817.
14. I. Ilisz, A. Dombi, K. Mogyorósi, A. Farkas, I. Dékány, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, (2002), 247.
15. Z. Ding, G. Q. Lu, P. F. Greenfield, *Journal of Colloid and Interface Science*, 232, (2000), 1.
16. T. Watanabe, T. Takirawa, K. Honda, *Journal of Physical Chemistry*, 81, (1977), 1845.
17. T. Watanabe, T. Takirawa, K. Honda, *Journal of Physical Chemistry*, 82, (1978), 1391.
18. Y. Xie, Ch. Yuan, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80, (2005), 954.
19. M. Barbeni, M. Morello, E. Pramauro, M. Vincenti, N. Serpone, E. Borgarello, E. Pellizzetti, *Chemosphere*, 16, (1987), 1165.
20. A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, 94, (1990), 829.
21. U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, *J. Catal.*, 167, (1997), 25.
22. U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, *Res. Chem. Intermed.*, 23, (1997), 355.
23. F. Abramovic Biljana, B. Anderluh Vesna, S. Topalov Andelka, F. Gaál Ferenc, *Appl. Catal. B: Environ.*, 48, (2004), 213.
24. V. Augugliaro, A. Bianco Prevot, J. Cáceres Vázquez, E. García-López, A. Irico, V. Loddo, S. Malato Rodríguez, G. Marcí, L. Palmisano, E. Pramauro, *Adv. Environ. Res.*, 8, (2004), 329.
25. S. Gelover, T. Leal, E.R. Bandala, A. Román, A. Jimene, C. Estrada, *Water Sci. Technol.*, 42, (2000), 101.
26. T. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi, J. Zhao, N. Serpone, H. Hidaka, *Appl. Catal. B: Environ.*, 42, (2003), 13.
27. D.D. Dionysiou, A.P. Khodadoust, A.M. Kern, M.T. Suidan, I. Baudin, J.-M. Laine, *Appl. Catal. B: Environ.*, 24, (2000), 139.
28. I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.*, 42, (2003), 319.

29. D. Bhakta, S.S. Shukla, M.S. Chandrasekharaiah, J. Margrave, *Environ. Sci. Technol.*, 26, (1992), 625.
30. J. Peral, J. Munaz, X. Domenech, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 55, (1990), 251.
31. M.H. Habib, S. Tangestaninejad, B. Yadollahi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 33, (2001), 57.
32. I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.*, 49, (2004), 1.
33. E. Kusvuran, C. Gulnaz, S. Irmak, O.M. Atanur, H.I. Yavuz, O. Erbatir, *J. Hazard. Mater.*, B 109, (2004), 85.
34. A. Aguedach, S. Brosillon, J. Morvan, E.K. Lhadi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 57, (2005), 55.
35. R.L. Ziolli, W.F. Jardim, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 155, (2003), 243.
36. R.F. Lee, *Spill Sci. Technol. Bull.*, 8, (2003), 157.
37. G.J. Meyer, *Molecular Level Artificial Photosynthetic Materials, Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 44, John Wiley & Sons, New York, (1997).
38. E. Janata, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, [reprint from Z. Phys. Chem. Bd. 212, S, (1999)], Oldenbourg, Munich, (2000).
39. B. Aurivillius, *Arkiv Kemi*, 1, (1950), 463.
40. B. Aurivillius, *Arkiv Kemi*, 2, (1950), 519.
41. A.D. Rae, J.G. Tompson and R.L. Withers, *Acta Cryst.*, B47, (1991), 870.
42. K.S. Knight, *Miner Magazine*, 56, (1992), 399.
43. H. W. Newkirk, P. Quadflieg, J. Liebertz and A. Kockel, *Ferroelectrics*, 4, (1972), 51.
44. A. Kudo, S. Hiji, *Chem. Lett.*, (1999) 1103.
45. A.P. Finlayson, E. Ward, V.N. Tsaneva, B.A. Glowacki, *Journal of Power Sources*, 145, (2005), 667.
46. J. Tanga, Z. Zoub, J. Ye, *Catalysis Letters*, 92, (2004), 1.

47. S. Zhang¹, Ch. Zhang, Y. Man, Y. Zhu, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, (2006), 62.
48. H. Fu, Ch. Pan, W. Yao, Y. Zhu, *J. Phys. Chem., B* 109, (2005), 22432.
49. Ch. Zhang, Y. Zhu, *Chem. Mater.*, 17, (2005), 3537.
50. Chiodelli, G.; Magistris, A.; Spinolo, G.; Tomasi, C.; Antonucci, V.; Giordano, N. *Solid State Ionics*, 74, (1994), 37.
51. Ismailzade, I. H.; Aliyev, I. M.; Ismailzov, R. M.; Alekberov, A. I.; Rzayev, D. A. *Ferroelectrics*, 22, (1979), 853.
52. Portela, M. F.; Pinheiro, C.; Dias, C.; Pires, M. J. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 67, (1991), 77.
53. L.G. Sillen and K. Lundborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 252, (1943), 2.
54. Andrew M. Beale and Gopinathan Sankar. *Chem. Mater.*, 15, (2003), 1.
55. T. Wu, G. Liu, J. Zhao, *J. Phys. Chem., B* 102, (1998), 5845.
56. P. Qu, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, *J. Mol. Catal., A* 129, (1998), 257.
57. F. Zhang, J. Zhao, L. Zang, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *J. Mol. Catal., A* 120, (1997), 173.
58. Yue Po Luck. *Oxidation Reactors for Water and Wastewater Treatment. Wat. Sci. Tech.* Vol 35 No. 4, 192-196, 1997.
59. J.G. Thompson, S. Schmid and R.L. Whithers, *J. Solid State chem.*, 101, (1992), 309-321.
60. H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons Inc., Nueva York, 2^a edición, (1974), pp 687-690.
61. William D. Callister, J F., *Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (Reverte, S.A.), pp 617, 618, 728 y 729.
62. H. Scout Fogler, *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas* (Prentice Hall), p 583.

63. Leticia M. Torres-Martínez, Lorena L. Garza-Tovar and Eduardo M. López R., *6th Pacific Rim Conference on Ceramic & Glass Technology*, PACRIM6-139.R1, 13.
64. Samuel H. Marom y Carl F. Prutton, *Fundamentos de Fisicoquímica*, (Limusa), pp 558-560.
65. JCPDS-Copyrigh, *Internacional Center for Diffraction Data*, (2004).
66. JCPDS-Copyrigh, *Internacional Center for Diffraction Data*, (1997).
67. Jianqiang Yu and Akihiko Kudo, *Chemistry Letters*, 34, (2005), 11.
68. Yoshiki Shimodaira, Hideki Kato, Hisayoshi Kobayashi and Akihiko Kudo, *J. Phys. Chem., B* 110, (2006), 36.
69. S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 77, (2003), 65.
70. M. Saquib, M. Munner, *Desalination*, 155, (2003), 255-263.
71. Frit, B.; Mercurio, J. P. *J. Alloys Compd.*, 188, (1992), 27.
72. Chen, T. *J. Cryst. Growth*, 20, (1973), 29.
73. Kato, H.; Kudo, A. *J. Phys. Chem., B* 105, (2001), 4285.
74. Hongbo Fu, Chengshi Pan, Wenqing Yao, and Yongfa Zhu, *J. Phys. Chem., B* 109, (2005), 47.
75. Tadashi Watanabe, Takuo Takizawa and Kenichi Honda, *The Journal of Physical Chemistry*, 81, (1977), 19.
76. Jin-Ming Wu and Tian-Wei Zhang, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, (2004), 171-177.
77. P. MARK, *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 959, 1767, 1965.
78. J. Ricote, L. Pardo, A. Castro and P. Millán, *Journal of Solid State Chemistry*, 160, (2001), 54-61.

LISTADO DE FIGURAS

<i>Figura 1.- Esquema de la formación de pares hueco-electrón (a) en un semiconductor por acción de radiación electromagnética y (b) proceso de recombinación de cargas.</i>	8
<i>Figura 2.- Ilustración de los principales procesos que transcurren en una partícula de un semiconductor tras la excitación electrónica. (a) En la superficie, los electrones fotogenerados pueden reducir a un aceptor de electrones y (b) los huecos fotogenerados pueden oxidar a un donador de electrones. La recombinación hueco-electrón puede tener lugar en el (c) interior de la partícula o (d) en su superficie.</i>	11
<i>Figura 3.- Estructuras cristalinas de las fases L y H – Bi_2MoO_6.</i>	14
<i>Figura 4.- Estructura de la Rodamina B.</i>	15
<i>Figura 5.- Especificaciones del Reactor.</i>	17
<i>Figura 6.- Representación esquemática del volumen inicial de solución de RhB= 22 0mL (S2) y especificaciones del reactor.</i>	18
<i>Figura 7.- Representación esquemática del volumen final de solución de RhB= 150 mL (S2) y especificaciones.</i>	18
<i>Figura 8.- Metodología empleada para el seguimiento de las pruebas fotocatalíticas.</i>	25
<i>Figura 9.- Difractograma del polimorfo de baja temperatura ($\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$).</i>	30
<i>Figura 10.- Difractograma del polimorfo de alta temperatura ($\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$).</i>	30
<i>Figura 11.- Micrografía del polimorfo de baja temperatura ($\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$) a 40x por Microscopía óptica.</i>	32
<i>Figura 12.- Micrografía del polimorfo de alta temperatura ($\text{H-Bi}_2\text{MoO}_6$) a 40x por Microscopía óptica.</i>	32
<i>Figura 13.- Espectro de absorbancia contra longitud de onda (λ) del polimorfo de baja temperatura ($\text{L-Bi}_2\text{MoO}_6$).</i>	34

<i>Figura 14.- Espectro de absorbancia contra longitud de onda (λ) del polimorfo de alta temperatura ($H\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$).</i>	34
<i>Figura 15.- Curva de calibración de RhB a $\lambda = 554 \text{ nm}$.</i>	36
<i>Figura 16.- Estabilidad de una solución de concentración inicial de 5 ppm de Rodamina B (RhB) ante la irradiación con una lámpara de Xe.</i>	37
<i>Figura 17.- Pruebas fotocatalíticas a diferente concentración a) $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ a una concentración de RhB= 5 ppm, b) $H\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ a una concentración de RhB= 5 ppm, c) $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ a una concentración de RhB= 10 ppm y d) $H\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ a una concentración de RhB= 10 ppm.</i>	38
<i>Figura 18.- Cambio en el espectro de absorbancia de Rodamina B (5 ppm) bajo irradiación de luz visible en solución acuosa con $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ (1 mg/mL) en función del tiempo de irradiación.</i>	40
<i>Figura 19.- Cambio en el espectro de absorbancia de Rodamina B (5 ppm) bajo irradiación de luz visible en solución acuosa con $H\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ (1 mg/mL) en función del tiempo de irradiación.</i>	41
<i>Figura 20.- Estructura típica de la Rodamina B y algunos productos intermediarios detectados durante su degradación.</i>	42
<i>Figura 21.- Polimorfo de baja temperatura ($L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$) a una concentración de fotocatalizador de a) 0.5 mg/mL, b) 1 mg/mL y c) 2 mg/mL.</i>	44
<i>Figura 22.- Polimorfo de alta temperatura ($H\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$) a una concentración de fotocatalizador de a) 0.5 mg/mL, b) 1 mg/mL, c) 1.5 mg/mL y d) 2 mg/mL.</i>	44
<i>Figura 23.- Cambio en el espectro de absorbancia de Rodamina B (5 ppm) bajo irradiación de luz visible en solución acuosa con $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ (2 mg/mL) en función del tiempo de irradiación.</i>	45
<i>Figura 24.- Cambio en el espectro de absorbancia de Rodamina B (5 ppm) bajo irradiación de luz visible en solución acuosa con $H\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ (2 mg/mL) en función del tiempo de irradiación.</i>	46
<i>Figura 25.- Pruebas fotocatalíticas a diferente intensidad de luz a) $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ con lámpara de 8000 K, b) $H\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ con lámpara de 8000 K, c) $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ con lámpara de 10,000 K, d) $H\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ con lámpara de 10,000 K.</i>	47

<i>Figura 26.- Pruebas fotocatalíticas a diferente longitud de onda de luz UV a) L-Bi₂MoO₆ a λ= 254 nm luz UV y b) H-Bi₂MoO₆ a λ= 365 nm luz UV.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 27.- Esquema de patrón de transferencia de electrones por acción de luz visible a) proceso fotocatalítico y b) proceso de fotosensitización.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 28.- Prueba de estabilidad del polimorfo de baja temperatura (L-Bi₂MoO₆) a) Primera corrida durante 480 minutos, b) Segunda corrida durante 360 minutos.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 29.- Prueba de estabilidad del polimorfo de alta temperatura (H-Bi₂MoO₆) a) Primer corrida, b) Segunda corrida y c) Tercera corrida, todas durante un tiempo de 420 minutos.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 30.- Pruebas fotocatalíticas de degradación de RhB bajo irradiación de luz visible y suministro de oxígeno a) Ausencia de fotocatalizador, b) Polimorfo de alta temperatura (H-Bi₂MoO₆) y c) Polimorfo de baja temperatura (L-Bi₂MoO₆).</i>	<i>56</i>
<i>Figura 31.- Pruebas fotocatalíticas de degradación de RhB bajo irradiación de luz visible a) L-Bi₂MoO₆ y b) H-Bi₂MoO₆ y suministro de oxígeno; c) L-Bi₂MoO₆ y d) H-Bi₂MoO₆ sin suministro de oxígeno.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 32.- Difractograma del polimorfo de baja temperatura (L-Bi₂MoO₆) a) estado sólido, y activado mecánicamente b) 5 horas, c) 11 horas y d) 21.5 horas.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 33.- Micrografías del polimorfo de baja temperatura (L-Bi₂MoO₆) activado mecánicamente durante 21.5 hrs a 40x por Microscopía óptica.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 34.- Espectro de absorbancia contra longitud de onda (λ) del óxido activado mecánicamente (L-Bi₂MoO₆) durante 21.5 horas.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 35.- Prueba fotocatalítica de degradación de RhB con L-Bi₂MoO₆ a) estado sólido y b) activado mecánicamente durante 21.5 horas.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 36.- Cambio en el espectro de absorbancia de Rodamina B (5 ppm) bajo irradiación de luz visible en solución acuosa con el óxido activado mecánicamente L-Bi₂MoO₆ (1 mg/mL) en función del tiempo de irradiación.</i>	<i>64</i>

*Figura 37.- Curvas de la cinética de reacción apartir del modelo de Langmuir-Hinshelwood de primer orden para la degradación de Rodamina B (5 ppm) con a) $H\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ y b) $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ estado sólido; c) $H\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ y d) $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ estado sólido y suministro de oxígeno y e) óxido activado mecánicamente $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ (relación de 1 mg/mL).*_____66

LISTADO DE TABLAS

<i>Tabla I.- Pruebas fotocatalíticas</i>	26
<i>Tabla II.- Propiedades del $L\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$</i>	62
<i>Tabla III.- Constante de velocidad y $t_{1/2}$ de pruebas fotocatalíticas a una relación de 1 mg/mL y una concentración de RhB= 5 ppm</i>	66